



HAL
open science

Effets de la carbonisation oxygénée sur le signal isotopique ($\delta^{13}\text{C}$) du bois : vers une dendroclimatologie isotopique sur charbons archéologiques

Franck Baton

► To cite this version:

Franck Baton. Effets de la carbonisation oxygénée sur le signal isotopique ($\delta^{13}\text{C}$) du bois : vers une dendroclimatologie isotopique sur charbons archéologiques. *Géochimie*. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066236 . tel-01688086

HAL Id: tel-01688086

<https://theses.hal.science/tel-01688086>

Submitted on 19 Jan 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement (ED 398)

UMR 7619 METIS, Département Biogéochimie
en collaboration avec UMR 7209 AASPE, Archéobotanique.

Effets de la carbonisation oxygénée sur le signal isotopique ($\delta^{13}\text{C}$) du bois: vers une dendroclimatologie isotopique sur charbons archéologiques

Par Franck Baton

Thèse de doctorat en bio-géochimie

Dirigée par **Sylvie Derenne**

Encadrée par **Thanh Thuy Nguyen Tu** et **Alexa Dufraisse**

Soutenue le 08/11/2017

Composition du jury

Christine Hatté	Chercheur, CEA	Rapporteur
Girolamo Fiorentino	Professeur associé, Université de Salento (Italie)	Rapporteur
François Baudin	Professeur, UPMC	Examineur
Olivier Girardclos	Ingénieur d'étude, UFC	Examineur
Sylvie Derenne	Directeur de recherche, CNRS	Directrice de thèse
Alexa Dufraisse	Chargée de recherche, MNHN	Encadrante
Thanh Thuy Nguyen Tu	Maître de conférence, UPMC	Encadrante

Remerciements :

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury pour m'avoir accordé leur temps et leur patience. Merci aux deux rapporteurs **Christine Hatté** et **Girolamo Fiorentino**, ainsi qu'aux examinateurs **François Beaudin** et **Olivier Girardclos**.

J'exprime mes profonds remerciements à **Sylvie Derenne**, **Thanh Thuy Nguyen Tu** et **Alexa Dufraisse** pour m'avoir donné l'occasion d'effectuer cette thèse. Merci Sylvie pour le temps que vous m'aurez accordé malgré la quantité d'autres tâches vous accaparant. Merci Thanh pour ta patience que j'ai souvent mise à rude épreuve, pour tes nombreux conseils pédagogiques et scientifiques me permettant de mener à bien ce projet. Merci Alexa, pour m'avoir fait découvrir l'anthracologie et ses multiples possibilités.

Un grand merci à **Margareta Tengberg Mongne** de m'avoir non seulement accueilli dans son laboratoire mais en plus toujours avec des paroles d'encouragement.

Je remercie vivement l'ensemble des personnes ayant participé à ce projet, entre autres **Michel Lemoine** pour tes nombreux conseils méthodologiques ainsi que **Véronique Vaury** et **Mercedes Mendez**. Un grand merci à **Frédéric Delarue** pour tes chaleureux conseils et ton expertise du Raman. Merci à **Yannick Agnan** d'avoir toujours répondu à mes questions ainsi que pour sa maîtrise de la langue anglaise.

Je remercie également les membres de mes comités de pilotage dont les discussions scientifiques furent précieuses, à savoir : **Valérie Daux**, **Marie Alexis**, **Jean-Luc Dupouey**, **Stéphane Ponton**, **Olivier Girardclos** et **Michel Magny**.

Je suis redevable à toute l'équipe des laboratoires METIS et AASPE pour leurs accueils et leurs nombreux conseils. Un grand merci à **Alexandre**, le Mr informatique du couloir, pour tous tes conseils et les franches rigolades, tu as été un excellent co-bureau. Un grand merci également à **Julien**, **Pauline**, **Corentin**, **Panti**, **Gabi** et j'en oublie pleins d'autres pour les fous-rires passés en votre compagnie les midis.

Enfin un chaleureux merci à ma famille pour m'avoir soutenue durant ces trois années, avec une affectueuse pensée à **Amine** et **Maryam** pour vos tendres sourires et vos douces attentions à un père trop peu présent. Pour terminer, un immense et chaleureux merci à ma compagne **Asma** pour avoir supporté les sacrifices nécessaires à ce que je mène à son terme ce projet.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I. Etat de l'art.....	7
Introduction.....	8
I.1.) La croissance des arbres et la formation des cernes : un intégrateur des variations climatiques	9
I.1.1.) Les arbres et leurs réponses aux changements climatiques.....	9
I.1.2.) Le bois et les cernes d'arbre.....	14
I.1.3.) Les variations climatiques et leur impact sur les cernes : Les paléoclimats par la dendroclimatologie	24
I.2.) Les isotopes stables du carbone : principes généraux et utilisation en dendroclimatologie isotopique.....	30
I.2.1.) Les isotopes stables : principes généraux	30
I.2.2.) Le $\delta^{13}\text{C}$ dans les végétaux	32
I.2.3.) Variabilité du $\delta^{13}\text{C}$ des cernes d'arbre et son utilisation en dendroclimatologie	46
I.3.) Les charbons de bois de feux domestiques retrouvés en contexte archéologique.....	50
I.3.1.) L'anthracologie.....	50
I.3.2.) Effet de la carbonisation sur le bois et son $\delta^{13}\text{C}$	58
Conclusion	67
Chapitre II. Matériels et méthodes	69
Introduction.....	70
II.1.) Référentiel actuel et carbonisation expérimentale	71
II.1.1.) Référentiel actuel : site d'étude.....	71
II.1.2.) Référentiel actuel : Les carbonisations	73
II.1.3.) Référentiel actuel : les mesures dendrochronologiques	80
II.2.) Le site archéologique de Chalain station 4	84
II.2.1.) Site d'étude	84
II.2.2.) Charbons issus des foyers domestiques de Chalain station 4.....	88
II.3.) Méthodes	91

II.3.1.) Dendro-anthracologie	91
II.3.2.) Traitements préliminaires acido-basiques	92
II.3.3.) Microspectrométrie Raman	92
II.3.4.) Spectrométrie infra-rouge par transformée de fourrier (IRTF)	93
II.3.5.) Micro-prélèvements.....	93
II.3.6.) Analyseur élémentaire et spectrométrie de masse isotopique	94
II.3.7.) Tests statistiques	95
Conclusion	97
ChapitreIII. Etude des variations de croissance et de $\delta^{13}\text{C}$ à l'échelle annuelle et saisonnière d'un chêne de la parcelle des Cagouillères (Poitiers)	99
Introduction.....	100
III.1.) Croissance radiale et climat	102
III.1.1.) Croissance radiale de l'arbre C.....	102
III.1.2.) Relation cerne - climat de l'arbre C et comparaison aux données dendroclimatiques ..	112
III.2.) Relation $\delta^{13}\text{C}$ - climat de l'arbre C et comparaison aux données dendroclimatiques.....	117
III.2.1.) $\delta^{13}\text{C}$ du bois non carbonisé.....	117
III.2.2.) Relation $\delta^{13}\text{C}$ - climat de l'arbre C	128
III.3.) Comparaison des réponses climatiques en largeur de cerne et $\delta^{13}\text{C}$	132
III.3.1.) Comparaison des réponses entre $\delta^{13}\text{C}$, dendrologie, et climat	132
III.3.2.) Variations chronologiques du $\delta^{13}\text{C}$ et des variables dendrologiques	134
Conclusion	139
ChapitreIV. Etude des effets de la carbonisation sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois à l'échelle interannuelle et saisonnière. 141	
Introduction.....	142
IV.1.) Caractérisation exploratoire des carbonisations en foyer oxygéné	144
IV.1.1.) Développement d'un indice de carbonisation.....	144
IV.1.2.) Variations de carbonisation à micro-échelle	145
IV.2.1.) Etude des variations de taux de carbone.....	150
IV.2.) Effets des carbonisations expérimentales sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois	154
IV.2.1.) Gammes de valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé.....	154
IV.2.2.) Etude multi-proxy des variations du $\delta^{13}\text{C}$ cerne à cerne des charbons expérimentaux. 160	

IV.3.) Comparaison des relations $\delta^{13}\text{C}$ - climat calculées avant et après carbonisation	171
IV.3.1.) Dendrochronologie isotopique ($\delta^{13}\text{C}$) du bois carbonisé.....	171
IV.3.2.) Comparaison des réponses calculées avant et après carbonisation	176
Conclusion	182
Chapitre V. Apport du $\delta^{13}\text{C}$ des cernes de charbons archéologiques pour des reconstructions paléo-climatiques : étude exploratoire sur le site néolithique de Chalain (Jura, France).....	184
Introduction.....	185
V.1.) Caractérisation dendro-isotopique de charbons archéologiques issus de foyers domestiques	187
V.1.1.) Analyses préliminaires en vue d'une caractérisation de la carbonisation des charbons archéologiques	187
V.1.2.) Résumé de l'article.....	188
V.2.) Etude du taux de carbone des charbons archéologiques	200
V.2.1.) Etude des variations de taux de carbone au sein des échantillons archéologiques.....	200
V.2.2.) Etude des relations entre taux de carbone et $\delta^{13}\text{C}$ pour les charbons archéologiques ..	206
Conclusion	210
Vers un guide d'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ en dendro-anthracologie.....	212
CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES	217
Bibliographie.....	220
Annexes	242

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des 100 dernières années, les environnements naturels se sont grandement dégradés, les températures du globe ont connues une hausse d'environ 0,8°C et les évènements climatiques extrêmes sont en constante augmentation (IPCC, 2014). Ces transformations environnementales sont associées à un changement climatique et sont principalement provoquées par les pollutions industrielles et les émissions de gaz à effet de serre résultant des activités humaines. Les variations climatiques récentes, caractérisées par une intensité qui semble être exceptionnelle au sein de l'holocène, sont notamment étudiées par un groupe d'experts indépendants, réunis au sein du GIEC. Ce groupe synthétise les travaux de la communauté scientifique et propose des rapports contenant, entre autres, des scénarii concernant, par exemple, les variations futures des températures, des précipitations ou du niveau des océans (IPCC, 2014). Ces rapports visent à faire prendre conscience aux sociétés humaines, non seulement de l'importance de la protection d'un environnement toujours plus dégradé, mais, également, de la nécessaire considération de ses futures évolutions au sein des politiques sociétales tels que les grands programmes de gestion du territoire (IPCC, 2014). Les sociétés humaines ne sont pas indépendantes de l'environnement naturel qui les entoure, mais y sont pleinement imbriquées. Les sociétés transforment ainsi l'environnement, mais ces modifications récentes, soudaines, globales, et, semble-t-il, difficilement prévisibles et contrôlables, les obligent en retour, elles-mêmes à s'adapter. Ce lien étroit entre sociétés et environnement n'est cependant pas nouveau et touche toutes les sociétés au cours de l'Histoire, même si de nos jours son caractère ubiquiste le rend plus prégnant (Odum, 1971; Pimentel et al., 1997). Au sein du lien entre les sociétés, l'environnement et le climat ; les végétaux occupent une place centrale. Les végétaux ont en effet notamment comme double particularité d'être sensibles aux variations climatiques et d'être utilisés par l'homme dans diverses activités qu'elles soient industrielles, agricoles ou domestiques.

Les végétaux répondent aux variations climatiques en adaptant leur physiologie (Taiz et al., 2015). De nos jours, ces adaptations sont, par exemple, étudiées afin de mieux comprendre la réponse des végétaux au récent changement climatique (Ciais et al., 2005; Dupouey, 2013; Esper et al., 2002; Grudd et al., 2002; Masson-Delmotte et al., 2005; Nemani et al., 2003; Pilcher and Gray, 1982; Sarvas, 1973a, 1973b; Walther et al., 2002). Parmi les végétaux, les arbres font partie de ceux qui ont la plus grande longévité (Dupouey, 2010). Ils constituent de grands ensembles que sont les forêts qui couvrent une vaste partie des continents (Dixon et al., 1994). Ces forêts ont été très tôt impactées par les activités humaines. Le bois, tiré du tronc des arbres, fût en effet rapidement considéré comme indispensable que

ce soit pour les constructions ou pour les activités domestiques et industrielles (chauffage, cuisson, four à poterie, forges...). Cette utilisation massive du bois se retrouve sous la forme de milliers de restes dans les sites archéologiques lors de l'étude des sociétés protohistoriques telles que celles du Néolithique (-5000 ; -3000 av J.-C), où l'on assiste à la sédentarisation des populations et au développement de l'agriculture. Ces restes peuvent être des restes de bois de charpente (Louwe Kooijmans, 1987), de nourritures telles que des graines (Bogaard, 2004) ou des charbons de foyers domestiques ayant servi aussi bien à l'éclairage, au chauffage des habitations, qu'à la cuisson des aliments (Chabal and Durand, 1990). Parmi ces restes, les charbons de bois issus de foyers domestiques ont une importance particulière et constitue l'un des matériels de base de l'anthracologie (Salisbury and Jane, 1940; Vernet, 1973). Leur étude apporte en effet un éclairage déterminant sur les variations du couvert forestier passé à une échelle plus locale que ce qui est obtenu classiquement par la palynologie. En outre, les études approfondies menées sur ces charbons, notamment grâce à la dendro-anthracologie, ont permis de mieux comprendre les relations homme-environnement et d'appréhender la gestion, la collecte et l'utilisation du bois de feu par les sociétés passées (Deforce and Haneca, 2015; Dufraisse, 2005; Dufraisse and Garcia-Martinez, 2011; Terral and Mengüal, 1999; Théry-Parisot et al., 2011). L'étude des modifications environnementales et des variations climatiques, à partir des charbons archéologiques, se base essentiellement sur les variations de proportion entre les différentes espèces du couvert forestier suites aux modifications climatiques (Bazile-Robert, 1979; Salisbury and Jane, 1940; Vernet, 1976). Ces variations de proportion entre les différentes espèces d'arbres, suite aux fluctuations climatiques, ne sont cependant pas les seules modifications des végétaux à pouvoir être prises en compte pour l'étude du climat.

En effet, les modifications physiologiques des végétaux, et des arbres en particulier, suite aux variations climatiques, peuvent également être étudiées directement sur les individus. Lors de leur croissance, le développement en épaisseur du tronc des arbres est marqué, en région tempérée, par la formation d'unités de croissance annuelle appelée cernes. La formation de ces cernes est influencée par le climat et notamment par les précipitations et la température de l'air (Douglass, 1920; Durost et al., 2008a; Merian, 2012). Le champ disciplinaire chargé de l'étude des relations entre les variations climatiques et celles de la formation des cernes d'arbre est la dendroclimatologie (Hughes et al., 2010). Elle a pris son essor dans les années 70, notamment avec les travaux de Fritts (1971, 1976). La dendroclimatologie permet des reconstructions paléo-climatiques grâce à l'association entre la longévité des arbres et leur capacité à enregistrer annuellement, à travers les variations de croissance des cernes, les fluctuations climatiques (Etien et al., 2008; Le Quesne et al., 2006; Luckman and Wilson, 2005; Roig et al., 2001).

Les modifications physiologiques des végétaux, suite aux modifications de certains paramètres climatiques, conduisent également à des variations de leurs rapports en isotopes stables du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) dans leur matière organique (Farquhar et al., 1982; Francey and Farquhar, 1982). Ces variations sont enregistrées dans les cernes d'arbres qui se forment annuellement et peuvent ainsi être considérées de façon interannuelle mais également intra-annuelle (Francey and Farquhar, 1982; Helle and Schleser, 2004). Leurs liens avec les fluctuations des paramètres climatiques sont utilisés pour comprendre certains processus physiologiques et en dendroclimatologie isotopique pour des reconstructions climatiques (Anderson et al., 1998; Andreu et al., 2008; Curie-Skłodowskiej, 2006; Eglin et al., 2010; Kagawa et al., 2006; Leavitt and Long, 1986; Livingston et al., 1998; Michelot et al., 2012; Schleser, 1999; Smith and Epstein, 1971; Young et al., 2012). Le couplage des deux outils que sont la croissance des cernes et le $\delta^{13}\text{C}$ semble permettre d'appréhender les variations climatiques selon une double échelle spatiale : locale et globale (Andreu et al., 2008).

Cependant, la dendroclimatologie, qu'elle se base sur les variations de croissance des cernes et/ou sur celles du $\delta^{13}\text{C}$ des cernes, est limitée dans les reconstructions qu'elle permet par la longueur des chronologies disponibles. Cette longueur dépend de la longévité des arbres qui n'excède que rarement le millier d'année. Le besoin de faire remonter toujours plus loin dans le temps les reconstructions climatiques a poussé les dendroclimatologues à l'utilisation de restes végétaux retrouvés, entre autre, lors de fouilles archéologiques (Durost et al., 2008a). Pour remonter encore plus loin dans le temps, l'utilisation d'un matériel moins périssable que le bois s'est avérée nécessaire. Les charbons archéologiques, du fait de leur structure semi-cristalline qui les rend plus difficilement dégradables que le bois, sont apparus comme un matériel d'étude prometteur (Braadbaart and Poole, 2008). Ces charbons sont caractérisés par une taille relativement réduite et le nombre de cernes disponibles n'excède que très rarement la dizaine par charbon. A cause de ces longueurs de chronologie restreintes, les premiers travaux de reconstructions climatiques utilisant les charbons archéologiques ne se sont pas focalisés sur les variations de largeur des cernes. Ce sont, entre autres, les variations du $\delta^{13}\text{C}$, déterminées sur des ensembles de charbons et comparées entre différentes couches archéologiques, qui ont été utilisées pour reconstruire les fluctuations de précipitations et de températures au cours du temps (February and Van der Merwe, 1992; Vernet et al., 1996). Cette utilisation s'est par la suite développée, aussi bien dans le temps, avec différentes périodes proto-historiques prises en compte, que dans l'espace, avec différents milieux étudiés (Aguilera et al., 2009; Caracuta et al., 2016; Deforce and Haneca, 2015; Hall et al., 2008; Masi et al., 2013).

Les travaux de reconstructions climatiques à partir du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques, du fait de leur récent développement, présentent plusieurs aspects qu'il semble intéressant d'approfondir.

- L'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ sur des charbons de bois, suppose au préalable une bonne connaissance des processus de modification du $\delta^{13}\text{C}$ suite à une carbonisation. Plusieurs travaux se sont intéressés à cette question. Il en ressort que, d'après Turney et al. (2006), la carbonisation a bien un effet sur les rapports isotopiques du bois en provoquant une diminution d'environ 1,5‰. Cependant, cet effet semble beaucoup plus faible et est interprété comme négligeable dans le cadre de charbons issus de foyers domestiques qui ont une bonne représentativité paléo-écologique et dont les variations de $\delta^{13}\text{C}$ sont utilisées pour des reconstructions paléoclimatiques (Ferrio et al., 2006 ; Aguilera et al., 2012). L'ensemble de ces travaux a néanmoins été effectué en utilisant des méthodes de carbonisation assez éloignées des conditions régnant dans les foyers domestiques d'où sont issus les charbons archéologiques étudiés. En effet, les études portant sur la modification des rapports isotopiques du bois due à sa carbonisation ont été généralement menées dans des fours, principalement sous atmosphère inerte, et, en utilisant des échantillons de taille réduite, voire de la poudre de bois (Ascough et al., 2008; Beuning and Scott, 2002; Czimczik et al., 2002; Jones and Chaloner, 1991; Leavitt et al., 1982; Pyle et al., 2015; Turney et al., 2006). De ce fait, non seulement la variabilité de la carbonisation dans un foyer n'est pas prise en compte, ni la présence d'oxygène, mais, de surcroît, les variations du $\delta^{13}\text{C}$ entre les cernes n'ont pas été étudiées à l'aune des effets de la carbonisation.

- L'étude des variations de $\delta^{13}\text{C}$ déterminées à partir de plusieurs charbons entiers combinés ensembles avec obtention d'une unique valeur par groupe de charbons ne permet pas de prendre en compte la variabilité interannuelle et saisonnière du $\delta^{13}\text{C}$ et les informations climatiques qu'elle peut contenir. En effet, lors de l'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ de charbons archéologiques, les auteurs ont eu recours à l'utilisation d'une valeur de $\delta^{13}\text{C}$, ou d'un ensemble de valeurs de $\delta^{13}\text{C}$, déterminé à partir d'un ou de plusieurs charbons broyés ensembles. Ces valeurs sont ensuite comparées avec d'autres obtenues sur des couches archéologiques provenant du même site ou d'autres sites (Aguilera et al., 2009; Ferrio et al., 2006; Hall et al., 2008; Masi et al., 2013). De ce fait, ces études ne donnent pas accès aux variations de $\delta^{13}\text{C}$ existantes d'année en année, et même au sein d'une même année de croissance. Enfin, l'utilisation de plusieurs sites d'études, même rapprochés, peut constituer un biais de mesure puisque les conditions micro-environnementales passées de ces sites sont inconnues.

- Les études paléoclimatiques à partir du $\delta^{13}\text{C}$ de charbons archéologiques se basent sur des plages de temps où la résolution est de plusieurs milliers d'années et il semble intéressant de chercher à les compléter par des études à la résolution temporelle plus fine. L'obtention de valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ plus ou moins élevées, à partir de charbons distants en âge de plusieurs milliers d'années et interprétées en tant que des variations paléoclimatiques, pose question. En effet,

l'adaptation physiologique des végétaux, et son impact sur le $\delta^{13}\text{C}$, à la suite d'une modification de l'environnement au cours de périodes de temps aussi importantes est mal contrainte. Il a, par exemple, été montré une adaptation de la physiologie des végétaux du fait de l'augmentation du taux de CO_2 dans l'atmosphère, sur de grandes échelles de temps, et cette adaptation provoque des variations de leur $\delta^{13}\text{C}$ (Nguyen Tu et al., 2004). En outre, les modifications micro-environnementales peuvent elles aussi affecter le $\delta^{13}\text{C}$ des végétaux et sont difficiles à appréhender sur de telles durées de part la multitude de paramètres à considérer. De ce fait, si l'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques apparaît également possible sur de courtes durées de l'ordre de la dizaine d'années cela peut participer à mieux contraindre les reconstructions paléo-climatiques déjà effectuées sur de longues périodes. En outre, Les reconstructions ont toujours été réalisées dans le cadre de milieux au climat contrasté comme sur le pourtour méditerranéen ou en Afrique du sud (Hall et al., 2008; Masi et al., 2013). Il apparaît donc important de tenter des études en climats moins contrastés, tel que le climat semi-continental, afin d'explorer leur faisabilité.

- L'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques n'a jamais été couplée à des études de dendro-anthracologie. Ces études de dendro-anthracologie permettent d'appréhender les variations du couvert forestier et des pratiques sylvicoles (Asouti and Austin, 2005; Dufraisse, 2005). Leur couplage avec l'étude du $\delta^{13}\text{C}$ pourrait donc permettre de mieux appréhender l'influence des variations climatiques dans les pratiques sylvicoles. En outre, les informations concernant, par exemple, l'emplacement des charbons dans le bois (partie interne ou externe du tronc) peuvent amener à une interprétation plus précise des variations de $\delta^{13}\text{C}$ observées lors de l'analyse des charbons archéologiques.

De ce fait, afin de tenter d'offrir un cadre méthodologique plus précis à l'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons de bois retrouvés en contexte archéologique, deux principaux axes d'étude ont été privilégiés :

- En premier lieu, afin d'enrichir le cadre expérimental des études ayant porté sur les effets de la carbonisation sur le $\delta^{13}\text{C}$, un protocole différent a été mis en place. Ce protocole vise à reproduire au mieux les conditions d'un foyer domestique tout en assurant une certaine reproductibilité aux expérimentations. Ceci semble en effet permettre de prendre en compte la variabilité des situations de carbonisation régnant dans un foyer domestique. En outre, toujours afin de se rapprocher au mieux des foyers archéologiques, des secteurs entiers de rondelle de bois ont été carbonisés permettant d'étudier les variations spatiales de carbonisation dans le bois et leurs influences sur les variations inter et intra-annuelles du $\delta^{13}\text{C}$.

- En second lieu, l'utilisation des variations inter et intra-annuelles du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons de bois retrouvés en contexte archéologique pour des reconstructions paléo-climatiques a été testée. Cette étude a été menée sur un site archéologique dont les paléoclimats sont déjà bien documentés. Deux principales couches archéologiques, séparées d'une quarantaine d'années, ont été prises en compte. L'une est caractérisée par un climat plus chaud et sec que l'autre. Le choix d'un seul site d'étude permet de ne considérer que les variations temporelles du climat et de s'affranchir d'une variabilité spatiale du microclimat. La période restreinte séparant les deux couches archéologiques permet de savoir s'il est possible d'effectuer les reconstructions sur de petites échelles temporelles et de faibles amplitudes de variations climatiques. Enfin, la détermination du $\delta^{13}\text{C}$ et de ses variations a été complétée par des études de dendro-anthracologie de façon à tenter une interprétation plus fine des variations de $\delta^{13}\text{C}$ dans les charbons archéologiques. L'échantillonnage de chaque cerne des charbons issus de foyers domestiques avec une différenciation des variations interannuelles et intra-annuelles (saisonniers), vise, de façon exploratoire, à délimiter un cadre d'utilisation possible de la dendroclimatologie isotopique sur les charbons de bois.

Afin de présenter ces deux axes, ma thèse s'articule autour de 5 principaux chapitres.

Dans le premier chapitre, un état des connaissances succinct a été réalisé afin de permettre au lecteur d'appréhender les différentes facettes des travaux déjà réalisés. Au sein du deuxième chapitre, les matériels et les méthodes nécessaires aux différentes expériences ont été compilés. Le troisième chapitre porte sur une étude de dendrochronologie climatique à partir des largeurs de cerne et du $\delta^{13}\text{C}$. Le quatrième chapitre traite des expériences de carbonisation en foyer oxygéné et de leurs principaux résultats. Enfin, le cinquième et dernier chapitre se rapporte à l'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ interannuel et saisonnier à des fins de reconstruction climatique. Enfin, une conclusion vient clore ces travaux.

Chapitre I. Etat de l'art

Introduction

Ce chapitre vise à donner aux lecteurs les connaissances nécessaires à la bonne compréhension du manuscrit. Pour ce faire, il s'organise autour de trois principales parties. La première consiste en une revue synthétique de la réponse des arbres aux variations de leur environnement. La deuxième partie fait part de l'état des connaissances concernant les variations de $\delta^{13}\text{C}$ dans les végétaux et leurs liens avec le climat. La troisième et dernière partie présente ce qu'est l'anthracologie et ses développements que constituent la dendro-anthracologie et l'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques à des fins de reconstruction climatique.

I.1.) La croissance des arbres et la formation des cernes : un intégrateur des variations climatiques

Les arbres sont soumis à des variations climatiques au cours de leur vie et y répondent de différentes manières, notamment, en modulant leur croissance en épaisseur. Cette modulation de leur croissance est, entre autres, utilisée pour effectuer des reconstructions paléoclimatiques.

I.1.1.) Les arbres et leurs réponses aux changements climatiques

Les arbres sont très sensibles au climat et à ses variations, qui modifient aussi bien la répartition géographique des espèces, que le fonctionnement annuel et saisonnier des individus.

I.1.1.a.) Les forêts et le climat

Les arbres occupent une grande partie des continents et cette partie représente une surface de 40.10^6 km² soit environ 30% de la surface terrestre (Bonan, 2008; Dixon et al., 1994). Ils sont individuellement fixés à leur substrat et possèdent une longévité pouvant aller au-delà du millier d'années (Dupouey, 2010; Stahle et al., 2013). Cette immobilité fait qu'ils sont astreints à un environnement donné (type de sol, précipitations, température, ensoleillement...). Cet environnement est variable dans le temps et l'espace et cette variabilité a entraîné la multiplication des espèces. Ces différentes espèces possèdent chacune une valence écologique¹ qui lui est propre et dont l'ensemble des caractéristiques constitue sa niche écologique (Grinnell, 1917; Hutchinson, 1957; Odum et al., 1971). Les arbres sont soumis à des variations parfois importantes de leur environnement au cours de leur vie, et, ils répondent à ces variations en termes d'individu et de peuplement². Les changements climatiques ont donc un impact visible sur les groupements végétaux. En effet, les peuplements, de par leur capacité de dispersion, peuvent migrer géographiquement afin de suivre les fluctuations spatiales de leur niche écologique, ces déplacements ayant pour particularité, entre autres, de se faire sur plusieurs décennies (Walther et al., 2002; Williams et al., 2004). L'étude des pollen a par exemple mis en évidence la migration du chêne caducifolié³ à travers l'Europe depuis le dernier maximum glaciaire du fait de la remontée des températures (Figure I-1; (Brewer et al., 2002)). La reconstruction des fluctuations temporelles et géographiques des peuplements repose sur l'hypothèse de la conservation temporelle de la niche écologique de chaque espèce. C'est-à-dire

¹ La valence écologique d'une espèce est sa capacité à tolérer des variations de son environnement.

² Un peuplement, dans le sens forestier du terme, est un groupement d'arbres que distingue, sa composition, sa qualité ou son âge. ex : un peuplement de chênes est un groupement de chênes.

³ Chêne caducifolié ou chêne à feuillage caduque. Correspond aux espèces de chêne dont le feuillage tombe en hiver. ex : *Quercus petraea* (chêne sessile) et *Quercus robur* (chêne pédonculé).

que pour une espèce donnée, sa niche écologique est considérée comme stable dans le temps (Martínez-Meyer and Peterson, 2006; Peterson et al., 1999). Cette hypothèse n'implique en aucune façon un immobilisme géographique des niches écologiques, mais simplement, qu'une espèce donnée, ayant une niche écologique donnée aujourd'hui, avait la même par le passé et aura la même dans le futur.

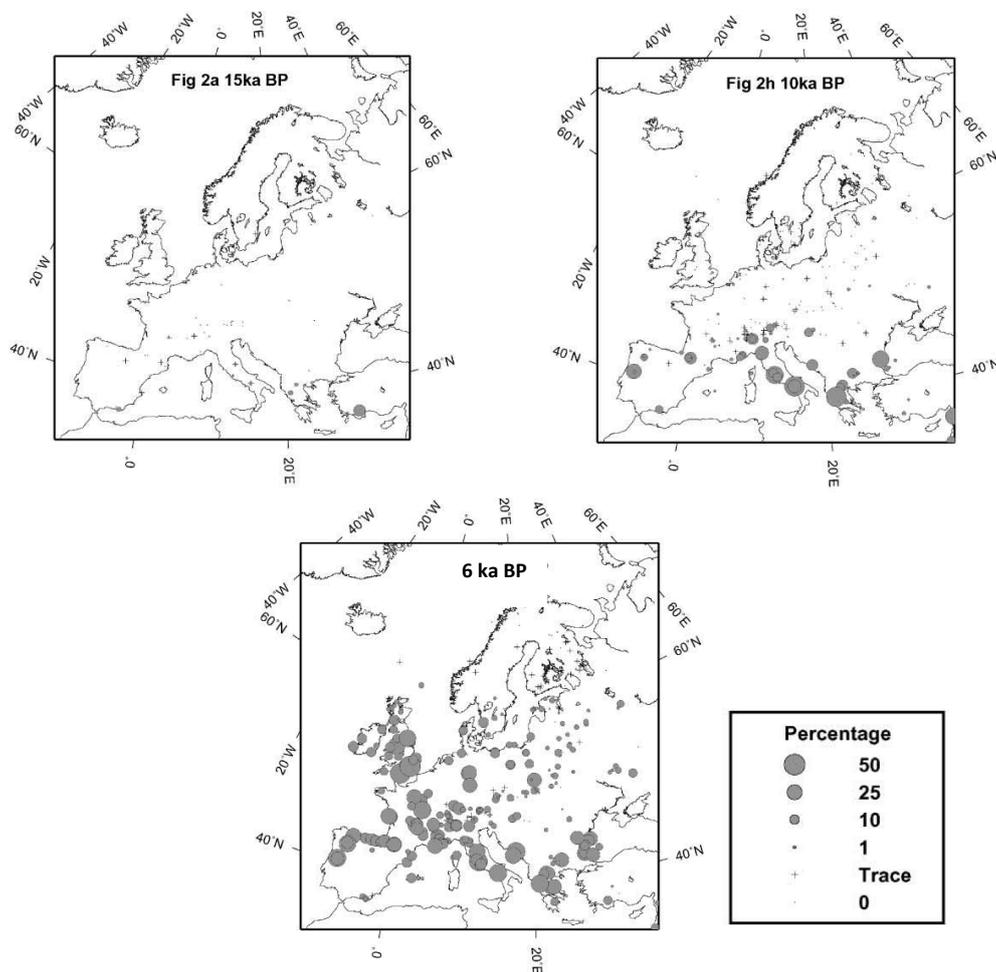


Figure I-1- Cartes montrant la migration des chênes caducifoliés à travers l'Europe depuis la fin du dernier maximum glaciaire à partir du taux de pollen de ces arbres retrouvé sur différents sites (modifiée de Brewer et al., 2002).

Les modifications climatiques ne sont pas non plus sans conséquences sur les arbres à l'échelle de l'individu. Ils y répondent, en effet, de différentes manières par des modifications physiologiques⁴, morphologiques⁵ et phénologiques⁶ (Fritts, 1976). Un certain nombre d'études a ainsi porté sur l'impact qu'a le réchauffement global de notre planète au cours des 150 dernières années sur les arbres et leur croissance.

Grâce notamment aux relevés en continu effectués par la National Oceanic and Atmospheric Administration, il a été montré que, depuis 50 ans au moins, le taux de CO₂ atmosphérique

⁴La physiologie d'un arbre est entendue comme l'ensemble des processus biologiques assurant son fonctionnement.

⁵ La morphologie d'un arbre est entendue comme l'ensemble des formes et du plan d'organisation de l'arbre et de ses constituants.

⁶ La phénologie d'un arbre est la périodicité des processus conduisant à son développement.

augmente continuellement (Figure I-2a). Cette augmentation est principalement le reflet de la combustion d'énergie fossile (charbon, pétrole, gaz) par l'homme pour son développement (IPCC, 2014). En outre, depuis 1850, les températures moyennes des surfaces continentales ont augmenté de +1°C (Figure I-2b). D'après les rapports de l'Intergouvernemental Panel on Climate Change, cette augmentation des températures est, entre autres, le reflet de l'augmentation du taux de CO₂, de par l'intensité toujours croissante de l'effet de serre que celui-ci entraîne.

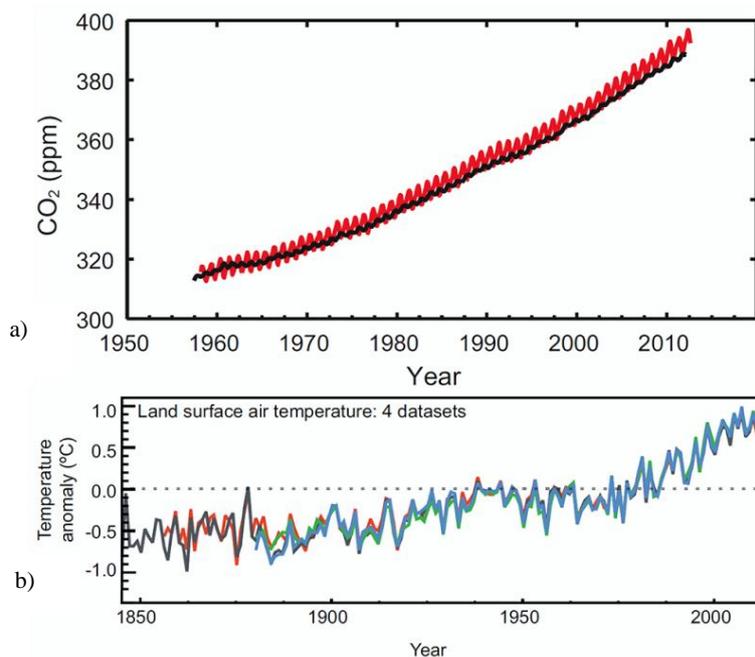


Figure I-2- a) Pression partielle de CO₂ au cours du temps. Hawaï en rouge et Pôle sud en noir. b) Variation des anomalies températures moyennes par rapport à celle de 1960, au cours des 150 dernières années. (IPCC 2013 voir chapitre TS.2.2 pour les détails).

Le CO₂ atmosphérique est primordial pour les écosystèmes forestiers. Les arbres sont en effet des organismes photosynthétiques et ils produisent leur matière organique en utilisant le carbone atmosphérique. De ce fait, les forêts stockent une grande quantité de carbone. Elles représentent ainsi presque la moitié du carbone stocké par la biosphère continentale (FAO, 2007), et sont responsables de la moitié de la production primaire nette de la planète⁷ (Zhao & Running, 2010).

I.1.1.b.) Les forêts et les arbres face au changement climatique actuel

Le carbone stocké par les forêts se trouve principalement dans le bois (*cf* I.1.2) car il représente la plus grande masse de l'arbre. Il a ainsi été montré que l'augmentation de la pression partielle de CO₂ atmosphérique et des températures mondiales a provoqué une

⁷ La productivité primaire traduit la formation de matière organique à partir de matière minérale par unité de temps principalement du fait de la photosynthèse.

augmentation de la productivité primaire continentale de 6% à la fin du XX^{ème} siècle, avec près de la moitié de cette augmentation due à la seule forêt amazonienne ((Nemani et al., 2003); Figure I-3a). Il existe de nettes disparités régionales et temporelles dans les variations de la productivité primaire continentale : elle augmente par exemple de manière générale dans les moyennes et hautes latitudes suite à l'augmentation de l'activité photosynthétique (Myneni et al., 1997) dans les dernières années du XX^{ème} siècle. Elle augmente également dans le même temps en Europe mais diminue fortement lors des années de sécheresse ((Ciais et al., 2005; Granier et al., 2007); Figure I-3a). Il a par exemple été montré que la diminution de la production primaire en Europe en 2003 par rapport à 2002 est reliée à l'augmentation du stress hydrique lors de la grande sécheresse de 2003 ((Granier et al., 2007); Figure I-3b).

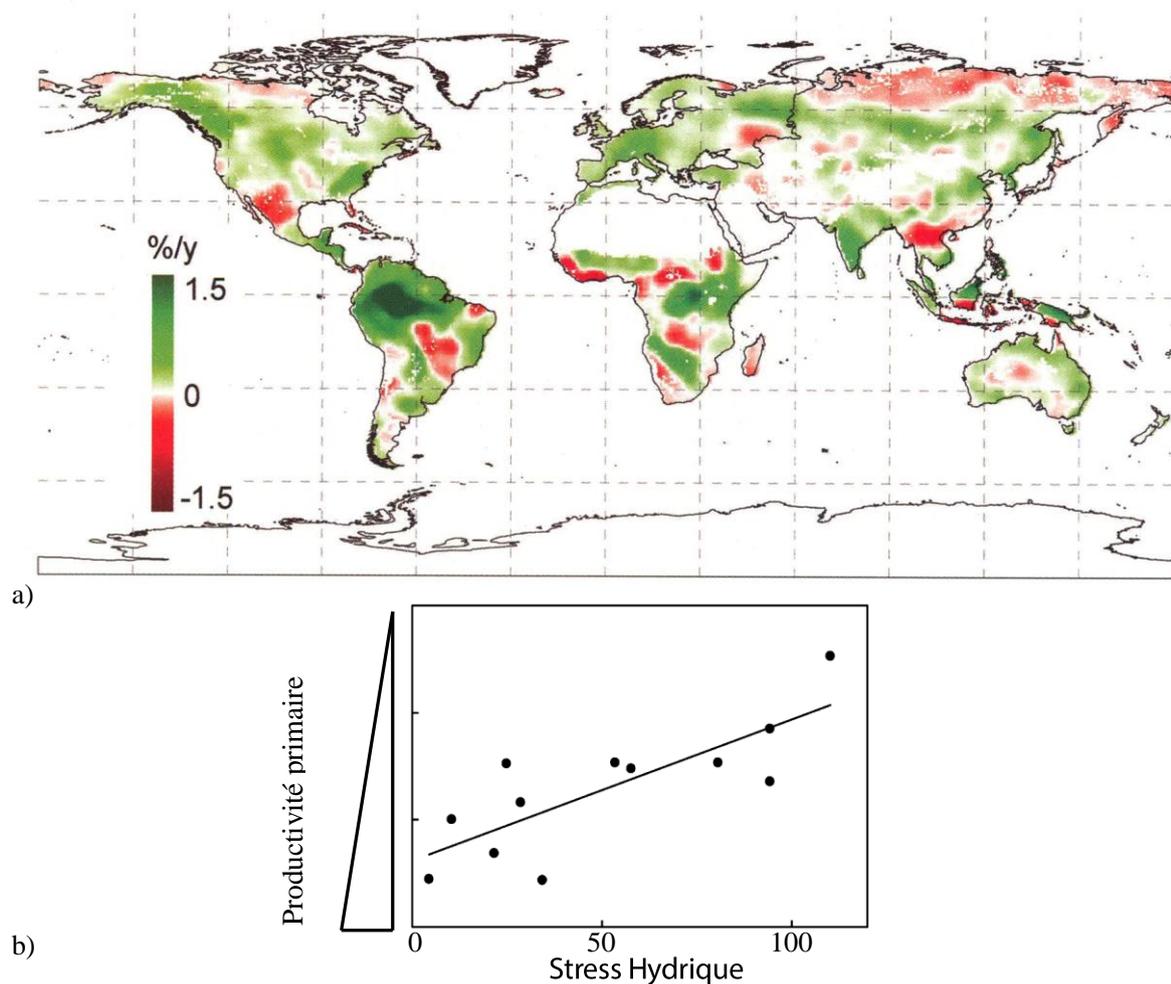


Figure I-3- a) Modification de la productivité primaire nette entre 1981 et 1991 (Nemani et al., 1997). b) Schéma de la productivité primaire (année 2003 par rapport à 2002) en fonction du stress hydrique de l'année 2003 (Modifiée de Granier et al., 2007).

Cette modification récente du climat provoque dans les zones froides une diminution des contraintes thermiques agissant sur les arbres (Cooper et al., 1986; Zhang and Wilmking,

2010), augmentant ainsi leur productivité primaire alors que, dans les contextes arides, l'augmentation des sécheresses provoque un accroissement des contraintes hydriques (Jump et al., 2006; Piovesan et al., 2008) diminuant ainsi la productivité primaire.

Le changement climatique entraîne également à une modification de la phénologie des arbres (Cleland et al., 2007; Körner and Basler, 2010) avec notamment un avancement de la date de débourrement⁸ (Menzel et al., 2006; Sarvas, 1973a, 1973b; Schaber and Badeck, 2003), une modification de la fructification⁹ par exemple chez la vigne (Mira de Orduña, 2010), une maturation plus rapide des feuilles (Davi et al., 2008; Morin et al., 2007), un allongement de la saison de végétation (Lebourgeois et al., 2010; Linderholm, 2006; Menzel and Fabian, 1999) et une réactivation différente de la zone de croissance du bois (Deslauriers et al., 2008; Oribe et al., 2001).

Physiologiquement, d'importants changements ont aussi lieu, notamment dans la capacité des arbres à conduire l'eau du sol (Cochard et al., 1992), ainsi qu'au niveau cellulaire où la division et l'allongement des cellules sont modifiés (Saxe et al., 2001).

Les variations du climat impactent les arbres aussi bien en modifiant leur répartition géographique qu'en influençant leur fonctionnement individuel. Le climat joue ainsi un rôle primordial dans la croissance des arbres, permettant, en climat tempéré, un développement annuel particulier.

⁸ Débourrement : Moment où les feuilles et les fleurs commencent leur croissance à partir des bourgeons.

⁹ Fructification : Moment où les fruits se développent.

I.1.2.) Le bois et les cernes d'arbre

Le bois est le composé biologique le plus important sur Terre (Groombridge and Jenkins, 2002) dont 80% se trouvent dans les forêts (FAO, 2010). Son importance culturelle est également très forte puisqu'il a été montré qu'un lien étroit existe entre sa disponibilité et le succès ou le déclin des civilisations (Perlin, 2005). Il représente en outre, de nos jours, une source de plus en plus importante d'énergie (FAO, 2007). La formation du bois, ou xylogénèse, est un processus primordial pour la croissance des arbres. En région tempérée, elle se déroule annuellement et aboutit au fil du temps à l'accumulation de cônes de bois. Ces cônes marquent dans le plan transversal la succession de cernes de croissance annuels (Figure I-4). La xylogénèse est influencée par des facteurs aussi bien internes qu'externes (climatiques).

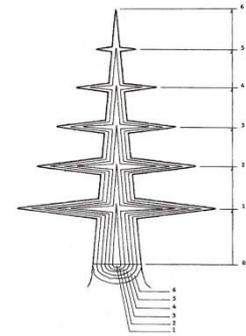


Figure I-4- Schéma de la croissance des arbres en coupe longitudinale et vue des cernes de croissance en coupe radiale.

I.1.2.a.) La xylogénèse : de la cellule à la molécule

Le bois, ou xylème secondaire, est composé de plusieurs types de cellules assurant différents rôles :

- les vaisseaux, empilement de cellules mortes conductrices de la sève brute provenant du système racinaire et permettant l'alimentation en eau et minéraux de l'arbre (Figure I-5).
- Les cellules des fibres, qui servent notamment au soutien mécanique et donc au port général de l'arbre (Figure I-5).
- les cellules de parenchyme, qui servent entre autres à l'accumulation de réserves (Figure I-5).
- Les cellules des rayons ligneux, qui sont des cellules de parenchyme servant au soutien mécanique et au transport radial de composés chimiques (Figure I-5).

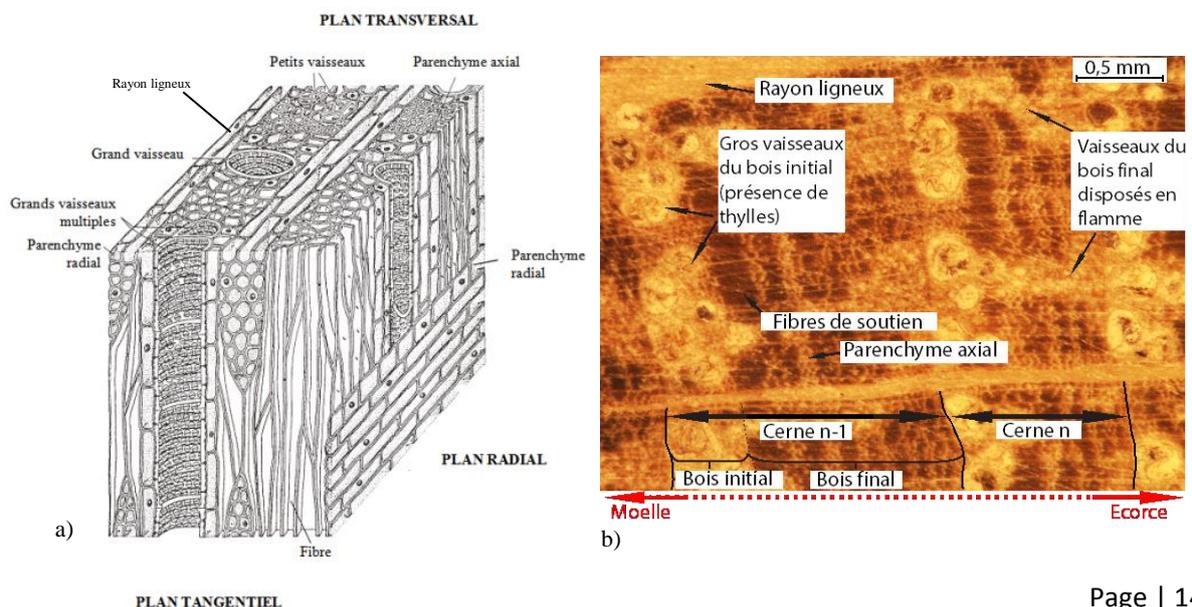


Figure I-5- a) Anatomie d'une pièce de bois (Fahn, 1982). b) Organisation des cernes d'un chêne (*Quercus* sp.) en coupe radiale (Franck Baton).

Les cellules végétales présentent un plan général d'organisation qui peut être décrit comme suit, en allant de l'extérieur vers l'intérieur de la cellule (Figure I-6a). En premier se trouve la lamelle moyenne servant à la jonction des cellules entre elles et qui est fortement lignifiée. Ensuite la paroi primaire, qui est souple et peu différenciée d'une cellule à l'autre. Elle est constituée de cellulose, hémicellulose et pectine en proportions équivalentes. Enfin, la paroi secondaire, qui est composée de cellulose, hémicellulose et lignine, organisées en 3 sous-couche S1, S2 et S3. Dans la paroi secondaire, la conformation particulière en réseaux croisés des différentes fibres assure une grande résistance mécanique et son épaisseur est importante puisqu'elle représente 60% de l'épaisseur globale des parois cellulaires (Figure I-6a.b).

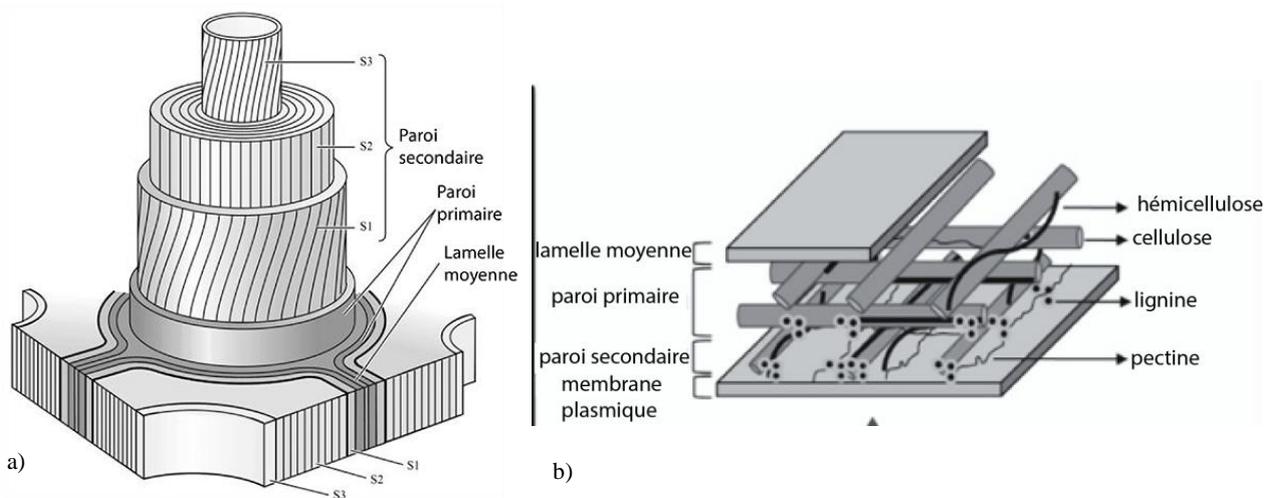


Figure I-6- a). Schéma d'une cellule végétale. b) Structure de la paroi primaire et secondaire.

Le bois est ainsi constitué d'environ 50% de cellulose (Thygesen et al., 2005), 30% de lignine (Sarkanen and Hergert, 1971) et 20% d'hémicellulose. Ces valeurs peuvent cependant varier s'il s'agit de bois de tension ou de compression qui sont des parties de bois dont le rôle est de redresser l'arbre à la verticale.

La cellulose est un polymère de sucres (le β (1,4)-D-glucopyranose; Somerville, 2006 ; Figure I-7a) qui forment des chaînes (ou microfibrilles) qui sont plus petites dans la paroi primaire que dans la paroi secondaire (Brett, 2000). La lignine est un polymère aromatique dont la structure n'est pas encore complètement déterminée (Figure I-7b pour un exemple de structure possible) et constituée de trois alcools phénylpropanoïques. Elle possède des propriétés hydrophobes et assure un soutien mécanique dans les parois et la lamelle moyenne. Les hémicelluloses sont des chaînes de polysaccharides qui s'intègrent à la surface des microfibrilles de cellulose (Cosgrove, 2001). Contrairement à la cellulose qui est un enchaînement de monomères de glucose, les hémicelluloses peuvent contenir des monomères de différents sucres.

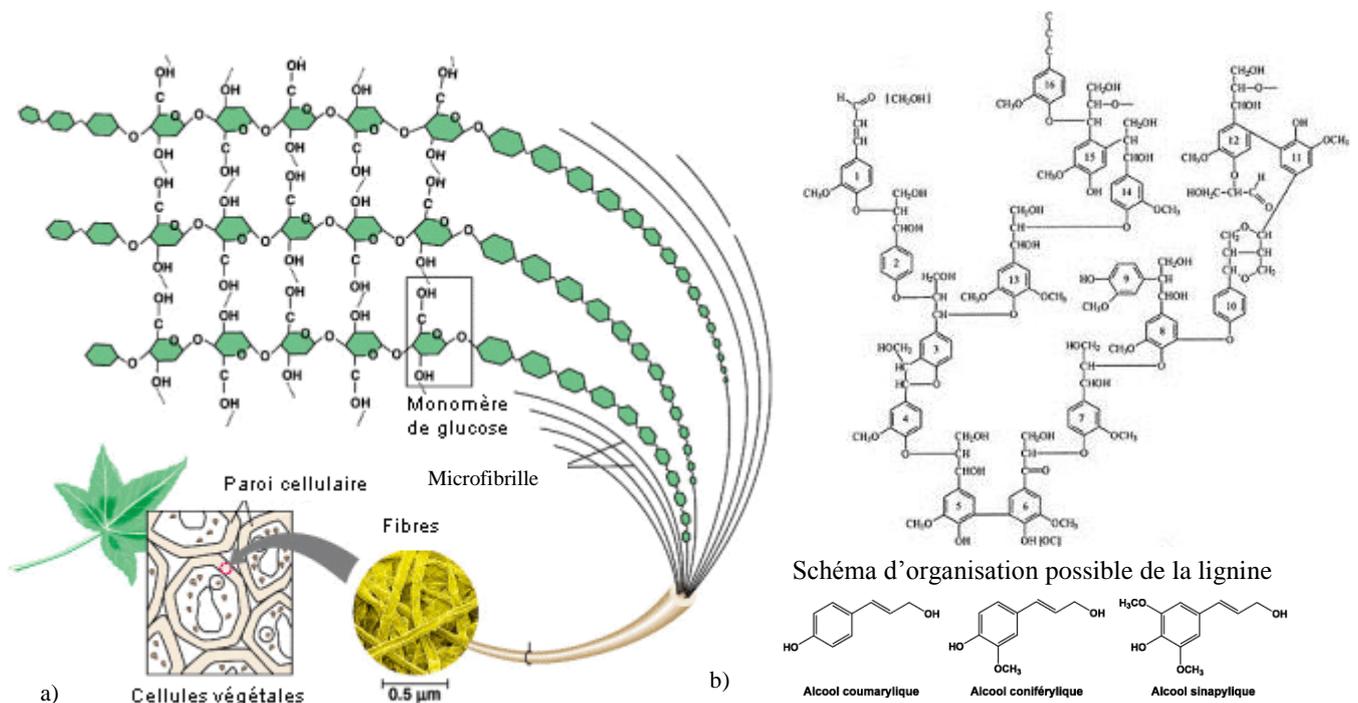


Figure I-7- a) Schéma des microfibrilles de cellulose (Michel, 2015). b) Structure de la lignine avec les trois types d'alcool phénylpropénoïques à la base de la formation des polymères de lignine

Les arbres possèdent des méristèmes primaires assurant la croissance en hauteur ou le développement des feuilles et des fleurs et deux méristèmes secondaires assurant sa croissance radiale, le cambium et le phellogène. La formation du bois est le résultat de la croissance radiale des arbres qui est l'aboutissement de plusieurs processus dont les divisions cellulaires du cambium sont un point central. Il s'agit de la xylogénèse. Le cambium est un méristème, c'est-à-dire un ensemble de cellules assurant la croissance de la plante et capable pour la majorité d'entre eux de s'auto-entretenir à l'aide de cellules indifférenciées (Evert, 2006). Le phellogène assure la production du phellogène et du suber qui sont deux tissus protecteurs externes qui participent à la constitution du périderme et donc de l'écorce (Figure I-8). Le cambium assure la mise en place de deux structures principales : le phloème secondaire (vers l'extérieur) et le xylème secondaire (vers l'intérieur). Le phloème secondaire, aussi appelé liber, a comme rôle la conduction de la sève enrichie en assimilats photosynthétiques. Le xylème secondaire, ou bois, a comme rôle la conduction de la sève brute provenant du système racinaire, et assure le soutien mécanique du port vertical de l'arbre.

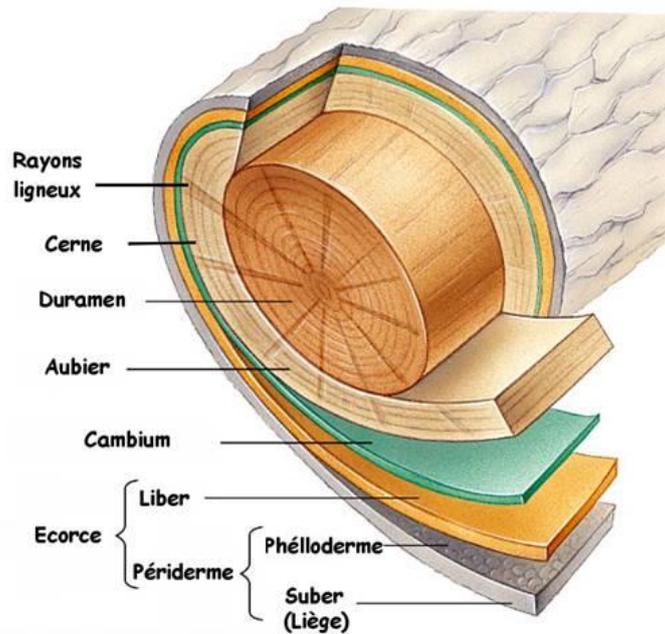


Figure I-8- Plan d'organisation d'un tronc d'arbre.

Le cambium est formé par une assise de une à plusieurs cellules initiales (Larson, 2012) qui sont de deux types : les initiales radiales qui assurent la mise en place des éléments horizontaux tels que le parenchyme et les rayons ligneux, et, les initiales fusiformes qui sont à l'origine des éléments conducteurs du xylème secondaire et du phloème secondaire. Les cellules initiales à l'origine du xylème secondaire se divisent plus rapidement que celles à l'origine du phloème secondaire, ce qui aboutit à une croissance plus importante du xylème secondaire que du phloème secondaire (Larson, 2012).

De la division des cellules indifférenciées du cambium, à la mise en place d'une cellule végétale fonctionnelle, de nombreux processus ont lieu, répartis en 5 principales étapes ((1) la division, (2) l'élongation cellulaire, (3) la formation de la paroi secondaire, (4) la lignification et enfin (5) la mort cellulaire programmée) (Figure I-9).

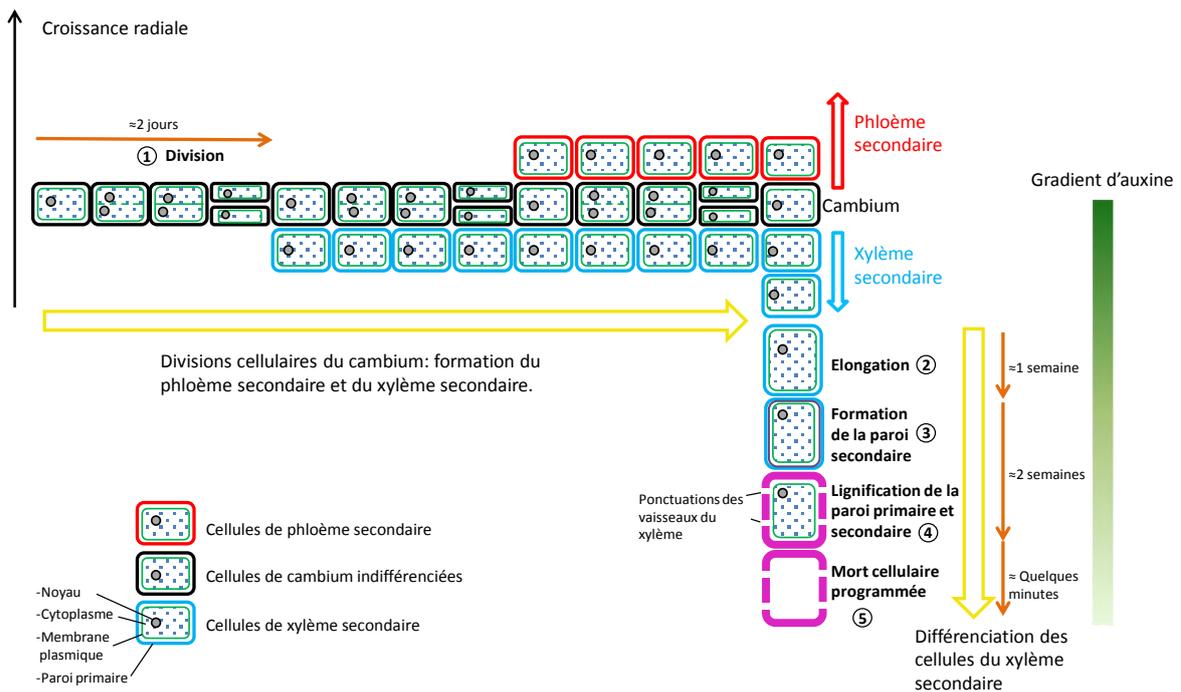


Figure I-9- Schéma de formation du xylème et du phloème (Franck Baton). Les estimations de durée sont données à partir de Deslauriers et al. (2003).

1) : La division des cellules cambiales est dite péricleinale (ou longitudinale) et se déroule en 4 phases : G1 durant laquelle la cellule gagne du volume, S durant laquelle l'ADN est répliqué, G2 qui correspond à la condensation des chromosomes et enfin M qui est la mitose comprenant la division de la cellule mère en deux cellules filles et se terminant par la mise en place de la paroi primaire. La division des cellules du cambium est principalement contrôlée par trois hormones : l'auxine, les cytokinines et les gibbérélines. L'auxine a un rôle primordial dans l'initiation et la poursuite des divisions du cambium (Sundberg and Little, 1990), elle régule le taux de production cellulaire (Little and Sundberg, 1991) ainsi que la proportion de xylème secondaire et de phloème secondaire (Aloni, 1987). Les cytokinines (Matsumoto-Kitano et al., 2008) et les gibbérélines (Taiz and Zeiger, 1998) sont également indispensables pour l'initiation des divisions cellulaires.

2) : L'élargissement, ou élongation, des cellules nouvellement formées est la première phase de leur différenciation. Cet élargissement est contraint par la rigidité de la paroi primaire qui doit se relâcher permettant ainsi l'entrée d'eau dans la cellule (Schopfer, 2006). L'intégrité de la paroi primaire est maintenue durant tout le processus par la synthèse en continu de cellulose, hémicellulose et pectine (Cosgrove, 2000). L'auxine, les cytokinines et les

gibberellines jouent là encore un rôle de contrôle dans le processus d'élargissement des cellules végétales (Taiz and Zeiger, 1998).

3) : La formation de la paroi secondaire se fait entre la paroi primaire et la membrane plasmique de la cellule (Figure I-6a). Elle est divisée en trois couches S1, S2 et S3 qui ont des épaisseurs et des orientations de microfibrilles de cellulose, des filaments de pectine et de la lignine, différentes pour chacune des trois couches. L'épaisseur de la paroi secondaire est plus importante que celle de la paroi primaire, ce qui fait qu'elle est le principal stock de biomasse des plantes (Zhong and Ye, 2001). La régulation de la formation de la paroi secondaire n'est pas encore complètement élucidée, cependant la quantité d'auxine diminue entre la zone de division cellulaire du cambium et la zone de formation de la paroi secondaire. Cette gradation de la quantité d'auxine pourrait être un facteur contrôlant la mise en place de la paroi secondaire, celle-ci ne se déclenchant que sous un certain seuil d'auxine.

4) : La lignification de la lamelle moyenne et des parois primaire et secondaire est une étape clef car elle participe au maintien du port vertical des végétaux (Cosgrove and Jarvis, 2012). La lignification de la lamelle moyenne et de la paroi primaire a lieu avant celle de la paroi secondaire (Donaldson, 2001). La lignine est synthétisée puis déposée au sein des parois et de la lamelle moyenne et forme des liaisons avec les microfibrilles de cellulose grâce aux hémicellulose qui servent d'agent de couplage (compatibilisant), ce qui contribue à la rigidité des parois (Donaldson, 2001). La lignification semble être principalement régulée génétiquement (Schuetz et al., 2013).

5) : La mort cellulaire programmée, par exemple des cellules constituant les vaisseaux du xylème, est un phénomène rapide prenant seulement quelques minutes (Jones, 2001) et entraînant l'évacuation du contenu cellulaire. Cette mort se déroule plusieurs jours après le début de la différenciation des cellules conductrices (Deslauriers et al., 2003). La régulation de ce dernier processus se fait par les mêmes voies hormonales que les autres et l'ensemble de ces processus semble donc indissociable (Bollhöner et al., 2012).

La formation des cernes est le résultat d'un ensemble de processus, dont les divisions des cellules du cambium, suivies de leur différenciation en cellules présentant des caractéristiques et des fonctions variées, constituent les étapes clefs.

I.1.2.b.) Structure et devenir des cernes

La Structure

La mise en place du phloème et du xylème est contrôlée, d'une part, par des facteurs internes, tels que l'expression de gènes induisant des variations hormonales (Schrader et al., 2004). D'autre part, par des facteurs externes, tels que les variations climatiques. Le contrôle

climatique de l'activité cambiale a très tôt fait l'objet d'étude. Il a été montré qu'en dehors des contextes tropicaux, la variation du climat au cours de l'année impose une période de repos hivernal et une période d'activité au cours du printemps et de l'été (Cook, 1985; Fritts, 1976; Gričar et al., 2014; Sarvas, 1973a, 1973b; Schrader et al., 2003; Schweingruber, 1996). Cette alternance aboutit à la formation de cernes de croissance annuels. Les cernes d'arbre possèdent généralement une structure en deux parties qui se constituent successivement. La première partie est appelée bois initial ou bois de printemps, elle se forme à partir de la réactivation du cambium à la fin de l'hiver, et continue jusqu'au débourrement (Sarvas, 1973a). La deuxième partie est appelée bois final ou bois d'été, elle se forme à partir du débourrement et se poursuit jusqu'à la mise en dormance du cambium lors de la baisse des températures en automne (Sarvas, 1973b). Au cours du temps, on observe donc la mise en place successive de cernes de croissance annuels. Le bois de chêne est un bois à zones poreuses avec des vaisseaux dans le bois initial nettement plus gros que dans le bois final et dont les deux parties (bois initial et bois final) sont aisément discernables (Figure I-10).

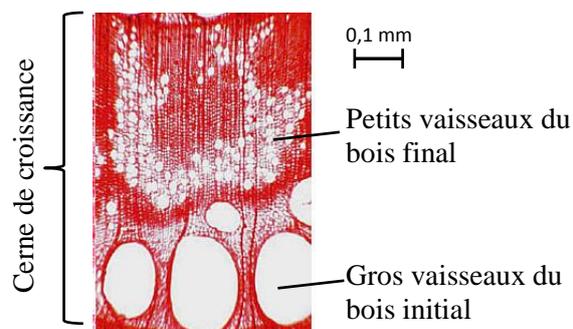


Figure I-10- Coupe transversale d'un cerne de chêne (Université de Hambourg)

La duraminisation

Dans un certain nombre d'espèces dont le chêne (*Quercus* sp.) on distingue, deux principales structures de couleurs différentes, une plus sombre au cœur, le duramen, et une autre plus claire à l'extérieur, l'aubier (Figure I-11).

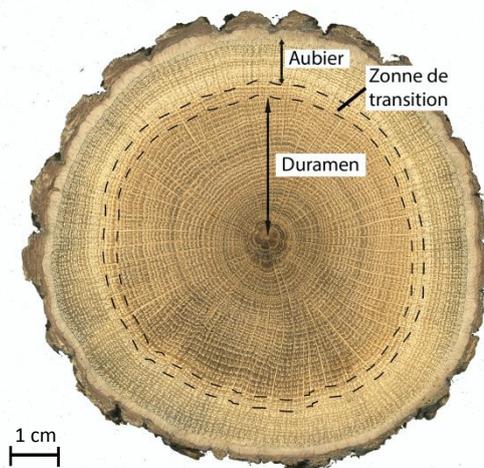


Figure I-11- Localisation de l'aubier et du duramen sur une rondelle de chêne

L'une des grandes différences entre ces deux parties est la résistance plus importante du duramen aux pathogènes¹⁰ (Taylor et al., 2002). La transformation de l'aubier en duramen est appelée duraminisation, et se fait progressivement le long d'une zone de transition se situant entre les derniers cernes d'aubier et les premiers cernes de duramen. La duraminisation se déroule principalement durant la période de dormance quand le cambium est inactif (Hillis, 1971; Taylor et al., 2002). Le duramen est considéré comme la partie du tronc qui ne contient plus de réserves (type amidon) et de cellules vivantes (IAWA, 1964). Le duramen est la partie du tronc où les cellules conductrices qui s'y trouvent ont perdu leur fonction (Taylor et al., 2002). Lors de la duraminisation, les cellules de parenchyme terminent leur différenciation en se lignifiant puis finissent par mourir (Bergström, 2003; Zheng et al., 2014a, 2014b). Le duramen est enrichi en plusieurs éléments bioactifs de faible poids moléculaire de nature terpénique et phénolique qui lui donnent sa couleur plus sombre et participent à sa plus grande résistance aux pathogènes (Taylor et al., 2002). Ces molécules sont synthétisées dans les cellules de parenchyme, entre autres à partir des réserves qu'elles contiennent, puis libérées lors de leur mort dans la zone de transition entre le l'aubier et le duramen (Baldwin, 2010; Gachon et al., 2005). Il a, par exemple, été montré par Hillis et Hasegawa, (1963) qu'il fallait une vingtaine de jours à une molécule de glucose marqué pour aller du cambium au duramen et être utilisée dans la synthèse de composés bioactifs chez l'eucalyptus. De ce fait, la teneur en réserve et en élément bioactifs s'inverse progressivement dans la zone de transition (Bergström, 2003; Magel, 2000; Magel et al., 1994). La synthèse des composés enrichissant le duramen se faisant à partir des réserves d'amidon des cellules de parenchyme, leur quantité semble être fonction des réserves disponibles et donc des conditions environnementales (Kuroda et al., 2014; Magel, 2000; Taylor et al., 2002). Le changement de composition en certains éléments lors de la duraminisation est tel que l'on parle de seconde différenciation du xylème et Hergert, (1977) la nomme « deuxième lignification ». Ces éléments bioactifs s'intègrent progressivement dans les parois des cellules du xylème et en améliore la résistance mécanique et le caractère hydrophobe (Song et al., 2014). Chez le duramen de chêne, Jouin et al. (1988) ont mis en évidence une teneur plus importante en lignine que l'aubier et Fernandez de Simon et al. (2006) y indique la présence de nombreux composés bioactifs de faible poids moléculaire. Cette augmentation de la teneur en lignine dans le duramen est également notée chez le teck (Lourenço et al., 2015). Il est cependant important de prendre en compte que cette augmentation de la teneur en lignine dans le duramen ne semble pas générale puisqu'elle n'a pas été observée chez une espèce de chêne : *Quercus cerris*, L. (Todaro et al., 2013). L'aubier est au contraire la partie du tronc qui contient encore des réserves et des cellules vivantes (IAWA, 1964) et qui assure la conduction de la sève brute. La proportion d'aubier et de

¹⁰ Pathogènes est ici entendue comme groupe incluant l'ensemble des organismes xylophages.

duramen correspond à un équilibre entre le besoin pour l'arbre d'avoir suffisamment d'aubier pour conduire la sève nécessaire à son développement et la nécessité de ne pas avoir trop de tissus consommateurs d'énergie. Or, le parenchyme consomme pour son maintien jusqu'à 15% des assimilats photosynthétiques produits (Bamber, 1976; Ryan et al., 1997). Ainsi, sa mort lors de la duraminisation permet-elle à l'arbre d'économiser de l'énergie tout en augmentant sa résistance aux pathogènes ainsi que la rigidité de sa structure. Les cernes ne restent donc pas complètement stables au cours du temps. Lors de la duraminisation, la perte de fonction des cellules conductrices associées, entre autres, au développement de thylles est un autre phénomène important, participant de façon mécanique à la résistance du duramen aux pathogènes. Les thylles sont des excroissances des cellules parenchymateuses entourant les vaisseaux. Ces excroissances se forment à l'intérieur des vaisseaux provoquant ainsi leur obstruction partielle ou complète (Figure I-12).

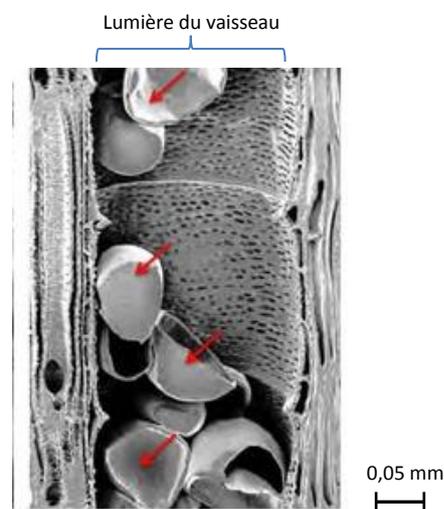


Figure I-12- Vue en coupe au microscope électronique à balayage de thylles (flèche rouge) dans la lumière d'un vaisseau du xylème secondaire.

La formation des thylles et leur maturation suivent un processus similaire à celui des autres cellules végétales avec la formation d'une paroi primaire puis secondaire et enfin leur lignification (Gerry, 1914; Golden, 1904; Parameswaran et al., 1985; Rioux et al., 1995). Il a été constaté, chez le chêne, une augmentation progressive de la quantité de vaisseaux portant des thylles entre l'aubier et le duramen avec, dans le duramen le plus interne, la quasi-totalité des vaisseaux atteints (Bakour, 2003). Cette différence anatomique entre l'aubier et le duramen est, entre autres, utilisée en archéologie pour la caractérisation de certains restes tels que des charbons archéologiques (Dufraisse et al., 2017).

Les cernes intègrent donc divers processus physiologiques et temporels et peuvent ainsi être utilisés à plusieurs fins : effectuer des datations, étudier la physiologie des arbres à court ou moyen terme, leur écologie ou bien encore reconstituer les climats passés qui les ont impactés et l'on parle alors de dendroclimatologie.

La xylogenèse est assurée par le cambium avec une régulation hormonale importante en fonction de différents paramètres, notamment, climatiques. Les cernes sont formés pour partie à partir des sucres solubles constituant les assimilats photosynthétiques, et, pour partie à partir des réserves accumulées principalement l'année précédente, notamment sous forme d'amidon. L'accumulation de cernes au cours des ans représente donc une fenêtre sur l'utilisation passée du carbone par l'arbre, utilisation qui est notamment fonction des variations climatiques. Enfin, les cernes ne restent pas stables au cours du temps et finissent par se duraminiser avec la production de nombreux composés bioactifs ainsi que de thyllles permettant une plus grande durabilité du bois.

I.1.3.) Les variations climatiques et leur impact sur les cernes : Les paléoclimats par la dendroclimatologie

Les cernes peuvent être considérés comme un intégrateur de plusieurs processus sur lesquels les variations climatiques peuvent influencer (Cook, 1985). La dendroclimatologie permet de faire ressortir les composantes climatiques les plus influentes par l'étude statistique des corrélations existantes entre les variations des largeurs de cernes et celles de différents indices climatiques, et, d'effectuer grâce à cette étude statistique, des reconstructions paléoclimatiques.

I.1.3.a.) La dendrochronologie

La dendrochronologie est un ensemble de méthodes permettant l'interdatation des séries de largeurs de cerne avec les années calendaires et ensuite leur utilisation, par exemple dans le cadre de datations historiques (Lambert et al., 1992). Avant de pouvoir mesurer les largeurs de cerne, il est nécessaire d'y avoir accès, or, naturellement, les cernes des arbres ne sont pas visibles. Il existe deux principales méthodes d'échantillonnage : le carottage ou l'abattage.

- Le carottage consiste à prélever dans le tronc à 1,30 m de hauteur, avec une tarière de Pressler, un cylindre de bois d'environ 5 mm de diamètre et de longueur variable. Cette méthode a l'avantage d'être suffisamment facile à mettre en œuvre pour qu'un grand nombre d'arbres soient échantillonnés, afin de s'affranchir de la variabilité interspécifique et interindividuelle (Fritts, 1976). Cette méthode permet en outre de maintenir l'arbre en vie dans la plupart des cas.

- La deuxième méthode consiste à abattre l'arbre et à en retirer une rondelle de bois qui pourra ensuite être étudiée. Cette méthode a l'avantage de pouvoir permettre d'étudier plusieurs chemins de mesure des cernes tout le long de la circonférence de l'arbre et d'étudier ainsi la variabilité tangentielle ou circonférentielle des largeurs de cerne.

La lecture des limites de cerne puis la mesure de leurs largeurs peut être effectuée sur un banc optique muni d'une loupe binoculaire (Bontemps, 2006) et/ou par analyse densitométrique¹¹ (Mothe et al., 1998), les deux étant couplées à des interfaces informatiques.

L'étape suivante est l'interdatation des chronologies mesurées afin que chaque largeur de cerne de tous les arbres corresponde à son année calendaire de croissance. Pour cette étape, des années de croissance particulière sont utilisées. Au cours du temps, certaines variations interannuelles du climat sont plus importantes que d'autres et ces sursauts climatiques ont un impact important sur les cernes en modulant de manière extrême leur croissance (Kelly et al.,

¹¹ L'analyse des différences de densité du bois permet la distinction des cernes ainsi que celle du bois initial et du bois final.

1989; Schweingruber and Nogler, 2003). Ces années sont dites « années caractéristiques »¹². Dans le cadre de l'interdatation, seules les relations entre la largeur des cernes et les sursauts climatiques sont étudiées. De ce fait, il est nécessaire avant toute autre démarche, de filtrer les séries de croissance mesurées de toutes les autres composantes agissant sur la largeur des cernes. Cette étape correspond à la standardisation. Les séries de croissance ainsi standardisées sont alors utilisables, entre autres, pour la recherche des années caractéristiques. Les années caractéristiques sont différentes en fonction de l'espèce et du climat considérés (Bridge et al., 1996; Kelly et al., 2002; Lebourgeois and Merian, 2010). Elles sont utilisées comme repère pour vérifier les correspondances entre les cernes et les années calendaires dans le cadre de datation de monuments historiques (Lambert et al., 1992) ou dans les études dendro-climatologiques (Durost et al., 2008a; Lambert et al., 2010; Lavergne et al., 2017; Schweingruber, 2012). La standardisation des chronologies, couplée à la datation des années caractéristiques, permettent de vérifier la synchronisation des dites chronologies. On obtient ainsi des séries synchrones entre les cernes et les années calendaires pour toutes les chronologies mesurées. Par exemple, Durost et al. (2008) ont montré que plusieurs arbres d'une même espèce réagissent simultanément à un évènement climatique extrême ce qui permet de situer les années caractéristiques dans les chronologies (Figure I-13).

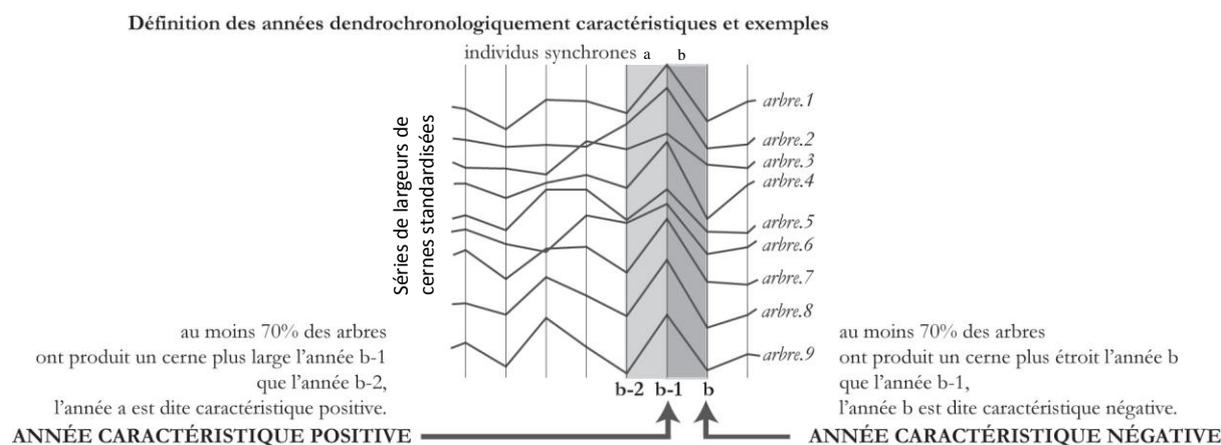


Figure I-13- Schéma de présentation des années caractéristiques en dendrochronologie (Durost et al., 2008).

¹² Une année caractéristique est une année où 75% des arbres présentent une variation de leur croissance supérieure de 10% par rapport à l'année précédente, cette variation pouvant être positive ou négative.

Influence du climat sur la croissance des cernes et études dendroclimatologiques

La croissance annuelle des cernes peut être divisée selon les 4 saisons. Au printemps, les conditions climatiques favorables entraînent une production cellulaire maximale (Cuny et al., 2012). Sur le chêne, il a, par exemple, été montré qu'à partir de la réactivation du cambium, il fallait seulement quelques semaines pour la formation des premiers vaisseaux du bois initial (Gričar et al., 2017; Michelot et al., 2012; Puchalka et al., 2017). En été, les sécheresses provoquent des stress hydriques qui ralentissent la croissance (Bréda et al., 2006). En automne, la baisse des températures provoque la sénescence du couvert végétal ce qui stoppe l'apport d'assimilats photosynthétiques et arrête la croissance. Cette étape est concomitante d'une importante mise en réserve des derniers assimilats produits afin d'assurer une reprise de la croissance au printemps suivant (Barbaroux and Bréda, 2002; Kagawa et al., 2006). Si les conditions climatiques sont favorables en automne, cela entraîne un allongement de la période de végétation (Vitasse et al., 2009) permettant une mise en réserve d'éléments nutritifs carbonés plus efficace (sous forme d'amidon chez le chêne) (Barbaroux and Bréda, 2002). En hiver, le froid provoque la mise en dormance du cambium et le maintien de l'arrêt de la croissance. Si le froid n'est pas suffisamment intense, cela perturbe la mise en place des feuilles lors du printemps suivant entraînant un raccourcissement de la période de végétation et donc de croissance des cernes (Morin et al., 2010). En outre, la sensibilité à l'auxine, hormone importante pour la reprise de l'activité du cambium, est dépendante d'une période de repos ayant été marquée par un froid soutenu (Aloni and Zimmermann, 1983).

L'influence climatique de la croissance radiale des arbres peut être utilisée à des fins de reconstruction paléo-climatique de par la prise en compte de deux postulats :

- L'existence de facteurs limitants, c'est-à-dire qu'un processus biologique ne peut aller au-delà d'une limite imposée par le facteur physique le plus limitant (Fritts, 1976).
- La conservation dans le temps et l'espace de la façon dont les différents facteurs limitants agissent sur les processus biologiques.

Par exemple, une relation entre les largeurs de cerne et certains paramètres climatiques, établie dans un contexte environnemental donné, ne pourra être extrapolée dans le temps et l'espace que si le contexte environnemental est proche (Fritts, 1976).

De ce fait, les études dendroclimatologiques permettent de faire ressortir les composantes climatiques les plus influentes par l'étude statistique des corrélations existantes entre les variations des largeurs de cernes et les fluctuations de différents indices climatiques. Par exemple, chez le chêne, en France, il a été montré qu'un déficit de pluviométrie avait un rôle majeur en limitant la croissance radiale (Bréda et al., 1999; Lebourgeois et al., 2004).

Les liens entre les variations de croissance et celles du climat sont par la suite utilisés pour effectuer des reconstructions paléo-climatiques (D'Arrigo et al., 2005; Le Quesne et al., 2006; Luckman and Wilson, 2005). Les études dendroclimatologiques des chênes actuels en France par Bréda et al.(1999) et Lebourgeois et al. (2004) ont ainsi permis d'appuyer la reconstitution d'une carte de sécheresse au 1^{er} siècle avant J.C. établie à partir de l'étude dendrochronologique de plusieurs restes archéologiques (Figure I-12 ; (Durost et al., 2008b)).

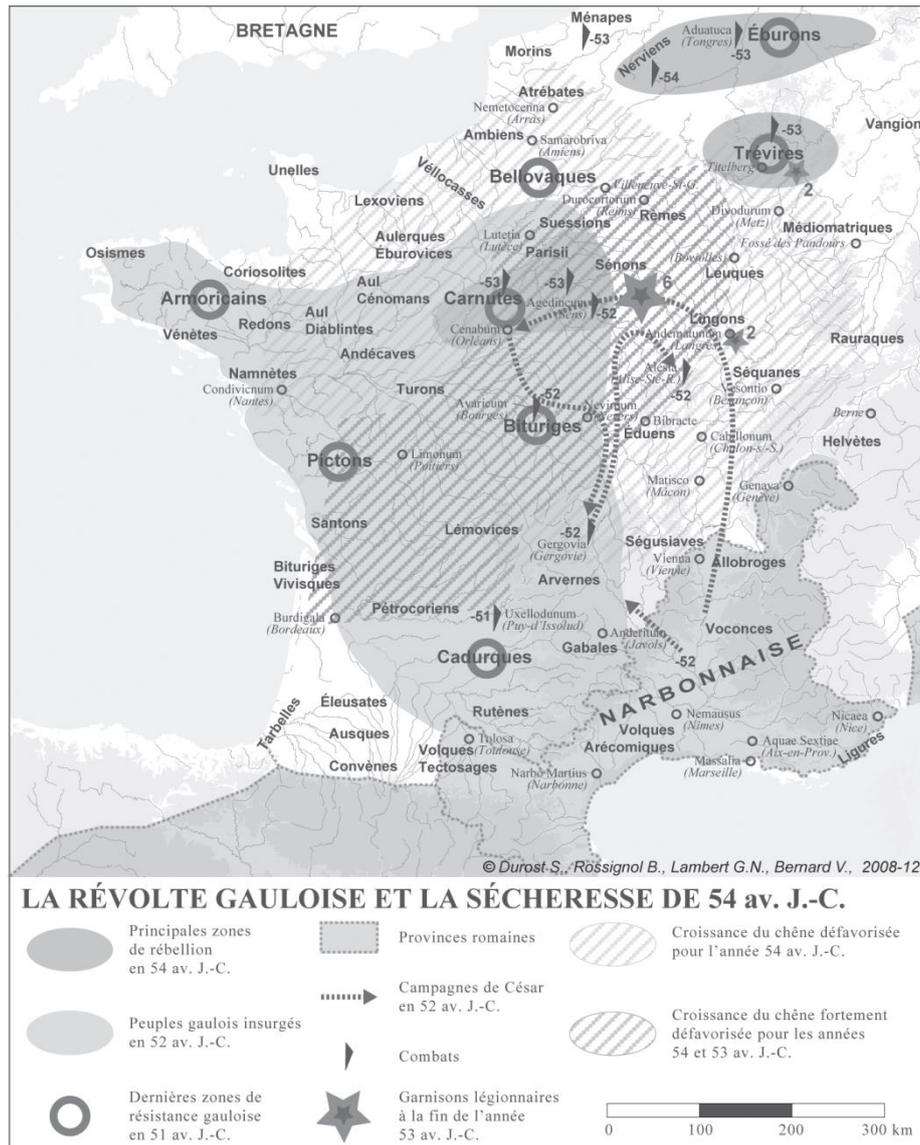


Figure I-14- Reconstitution d'une carte de la sécheresse de 54 av J.C. à partir de l'étude dendroclimatologique de restes archéologiques (Durost et al., 2008).

Les échelles de temps prises en compte en dendroclimatologie

Les cernes peuvent être considérés comme des intégrateurs des variations climatiques et l'aspect temporel de cette intégration est appréhendé à diverses échelles de temps. Sur le temps long, quand on dispose d'une grande chronologie de cernes de plusieurs centaines voire milliers d'années, il est possible de moyenniser les variations de leur largeurs annuelles sur 10 ans ou plus. Ceci permet de faire ressortir les signaux de basses fréquences, c'est à dire les évolutions lentes de certains paramètres, comme par exemple la décroissance biologique naturelle des arbres qui entraîne des cernes de plus en plus fins ou des modifications lentes des conditions environnementales tel que le petit âge glaciaire ou l'optimum médiéval (Briffa et al., 2008; Esper et al., 2012; Roig et al., 2001).

Sur le temps intermédiaire, on parle de variations de moyennes fréquences, ou échelle décennale. Elles peuvent être le fruit de facteurs écologiques comme l'éclaircissement naturel des forêts, anthropiques avec des pratiques sylvicoles qui varient, ou climatiques dans le cadre par exemple d'un réchauffement continu ou de sécheresses répétées.

Sur le temps court, c'est-à-dire le signal hautes fréquences, ou échelle interannuelle, il est possible d'observer les variations d'une année sur l'autre afin par exemple de faire ressortir des dates clefs en dendrochronologie permettant des datations historiques ((Lambert et al., 1992)) ou des variations interannuelles de certains paramètres climatiques (Luckman and Wilson, 2005; Schweingruber, 2012). Enfin, de par la saisonnalité du processus de croissance du bois initial et du bois final, il est possible d'étudier la croissance des cernes à l'échelle intra-annuelle ou saisonnière (Deslauriers et al., 2003; Gričar et al., 2017; Kimak and Leuenberger, 2015; Rossi et al., 2006). Par exemple, Hughes et al. ((2010) pp 217-218 ; Figure 13a.b.) montrent que les températures du sol ou de l'air peuvent influencer le rythme de croissance.

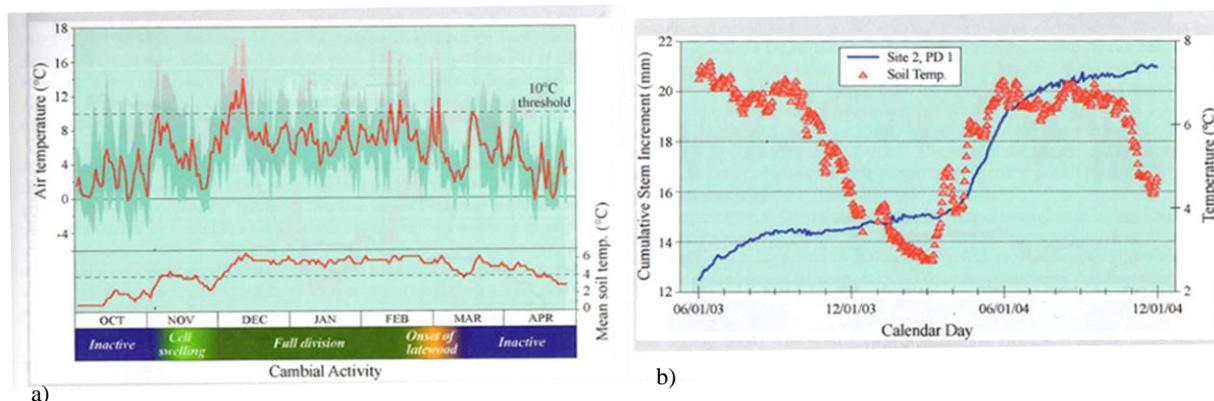


Figure I-15- a) Modification de l'activité cambiale au cours de l'année par rapport à la température de l'air (*Nothofagus pumilio*, Terre de Feu, Argentine). b) Croissance des cernes de *Pinus hartwegii* dans le sud du Mexique en fonction du temps et de la température (Hughes et al., 2010 pp 217-218).

Ces différentes échelles de temps doivent être prises en compte dans le traitement des chronologies de largeurs de cernes avec des méthodes particulières qui sont fonction des problématiques traitées.

La croissance des arbres est l'aboutissement d'un ensemble de processus sensibles aux variations de certains paramètres climatiques. Cette sensibilité provoque, en climat tempéré la formation des cernes de croissance qui sont, dans certains arbres comme le chêne, aisément identifiables. La dendroclimatologie permet par l'étude des largeurs de cernes d'étudier les liens entre ces largeurs et différents régresseurs climatiques. Une fois ces liens mis en avant, il est possible de les appliquer sur de longues chronologies et ainsi d'effectuer des reconstructions paléo-climatiques. L'étude fine de la croissance de ces cernes, ainsi que de la variabilité de leur largeur d'une année sur l'autre mais également au sein d'une même année, a pu également être mise en relation avec les variations de certains paramètres climatiques.

I.2.) Les isotopes stables du carbone : principes généraux et utilisation en dendroclimatologie isotopique

L'étude des isotopes stables du carbone dans les végétaux amène à une meilleure compréhension de leur fonctionnement, notamment en ce qui concerne l'assimilation du carbone minéral dans la matière organique.

I.2.1.) Les isotopes stables : principes généraux

Un élément chimique comporte plusieurs isotopes. Les isotopes existent sous deux formes, une stable qui ne change pas dans le temps et une radioactive qui, elle, se transforme au cours du temps. Les isotopes d'un même atome diffèrent de par leur nombre de neutrons, tout en conservant leur nombre de protons et d'électrons. Ainsi, deux isotopes présentent des masses différentes. Par exemple, pour le carbone, qui est l'élément central étudié dans cette thèse, il possède deux isotopes stables ^{13}C et ^{12}C : l'isotope ^{13}C présente une masse molaire de $\approx 13,0033 \text{ g.mol}^{-1}$ et correspond à l'isotope lourd alors que l'isotope ^{12}C présente une masse de 12 g.mol^{-1} et correspond à l'isotope léger.

Les isotopes d'un même élément ne sont pas présents dans les mêmes proportions. Le carbone est par exemple principalement présent sous forme de ^{12}C (98,2%) alors que le ^{13}C ne représente qu'environ 1,1% du carbone sur terre, le reste étant sous la forme d'isotopes radioactifs. La proportion entre isotopes stables lourds et légers est exprimée par le rapport isotopique R sous la forme : $R = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ pour le carbone.

La teneur en isotopes stables d'un échantillon s'exprime généralement en utilisant la notation « δ ». Ce « δ » correspond à la variation relative du rapport isotopique R mesuré dans l'échantillon par rapport à ce même rapport mesuré dans un standard international (Equation I-1). Dans le cas du carbone, le $\delta^{13}\text{C}$ a été déterminé pour la première fois par Craig en 1953 sur un ensemble d'échantillons naturels et le standard international, dans le cas du carbone, est un carbonate marin issu de la formation sédimentaire Pee Dee aux U.S.A. La valeur « δ » s'exprime en *pour mille* ‰.

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \frac{\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \text{ échantillon} - \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \text{ standard}}{\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \text{ standard}}}$$

Équation I-1- Expression du $\delta^{13}\text{C}$ d'après Craig, (1953). $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ correspond au rapport isotopique R pour le carbone.

(1)

Les isotopes stables d'un élément se différencient uniquement par leur masse et présentent donc des propriétés électroniques semblables ce qui fait qu'ils interagissent de manière identique avec les autres atomes. Par exemple, dans le cas du carbone, les deux isotopes stables

^{12}C et ^{13}C forment les mêmes liaisons avec l'oxygène dans la molécule de CO_2 . Ainsi, une molécule de $^{12}\text{CO}_2$ et une autre de $^{13}\text{CO}_2$ ont les mêmes propriétés chimiques et sont affectés par les mêmes processus. Cependant, leurs différences de masse et de taille, entraînent des différences de comportements lors des réactions chimiques, des changements de phases ou des processus de diffusion. Ces différences s'expriment en termes d'effets isotopiques, notés α et définis comme le rapport isotopique des réactifs divisé par celui des produits de la réaction (Equation I-2):

$$\alpha = \frac{R_{\text{réactifs}}}{R_{\text{produits}}} \quad (2)$$

Équation I-2- Expression de α .

Deux types d'effets isotopiques sont généralement distingués : les effets isotopiques à l'équilibre et les effets isotopiques cinétiques qui sont par exemple ceux impliqués dans l'assimilation du carbone par les végétaux.

Les effets isotopiques à l'équilibre

Ils concernent les réactions limitées et les changements de phase. Les changements de phase se déroulent à l'équilibre et correspondent, par exemple, à la transformation de l' H_2O liquide en H_2O vapeur lors de l'évaporation. Les différences de masse entre isotopes induisent des différences d'équilibre ce qui aboutit à des variations de compositions isotopiques entre les phases. Ainsi l' H_2O constituée d'isotopes lourds aura tendance à se concentrer dans la phase la plus dense.

Les effets isotopiques cinétiques

Les processus diffusifs et les réactions chimiques totales se déroulent en faisant intervenir la vitesse de déplacement des molécules. Cette vitesse est plus grande pour les molécules légères que lourdes et provoque ainsi un effet isotopique cinétique.

Par exemple, pour une réaction $\text{A}_{\text{réactifs}} \rightarrow \text{B}_{\text{produits}}$ caractérisé par des rapports isotopiques R :

$$R_{\text{A}_{\text{réactifs}}} = \frac{\text{lourd}_{\text{A}_{\text{réactifs}}}}{\text{léger}_{\text{A}_{\text{réactifs}}}}$$

$$R_{\text{B}_{\text{produits}}} = \frac{\text{lourd}_{\text{B}_{\text{produits}}}}{\text{léger}_{\text{B}_{\text{produits}}}}$$

$$\text{Et comme : } R_{\text{A}_{\text{réactifs}}} \rightarrow R_{\text{B}_{\text{produits}}}$$

Alors :

$$\frac{\text{lourd}_A}{\text{léger}_A} \rightarrow \frac{\text{lourd}_B}{\text{léger}_B} \quad (3)$$

Équation I-3- Expression des rapports isotopiques de la réaction $\text{A}_{\text{réactifs}} \rightarrow \text{B}_{\text{produits}}$.

Durant cette réaction, le R des réactifs augmente et le R des produits diminue. L'écart relatif du rapport isotopique entre les réactifs et les produits correspond à une discrimination isotopique Δ , ou fractionnement isotopique, entre les réactifs et les produits et s'exprime sous la forme :

$$\Delta = \frac{R_A - R_B}{R_B} = \alpha - 1 \quad (4)$$

Équation I-4- Expression du fractionnement isotopique Δ entre les produits A et les réactifs B.

La définition de la discrimination Δ est telle que $\Delta > 0$ si la réaction discrimine en faveur de l'isotope léger et donc enrichit les produits en isotopes légers et $\Delta < 0$ si elle discrimine contre l'isotope léger et donc appauvrit les produits en isotopes légers. Cet enrichissement ou

appauvrissement se note ϵ , s'exprime pour une réaction $A \xrightarrow{\epsilon_{B/A}} B$ et donne $\delta B = \delta A + \epsilon_{B/A}$

Le fractionnement isotopique Δ lors de la réaction est lié au δ de A et B avec :

$$\Delta = \frac{\delta_A - \delta_B}{\delta_B + 1} \quad (5)$$

Équation I-5- Expression du fractionnement isotopique Δ en fonction de δ_A et δ_B .

Néanmoins, dans le cas où la quantité de réactif est limitée et si l'on considère des réactions chimiques totales, alors l'intégralité des réactifs est transformée en produit. Il n'y a donc pas, dans ce cas, de fractionnement. Les produits ne sont ni enrichis ni appauvris, leur composition isotopique est la même que celle des réactifs de départ. Les effets isotopiques étudiés dans le cadre de ce travail de recherche ne sont que des effets isotopiques cinétiques car ce sont ceux impliqués dans l'assimilation du carbone chez les végétaux.

I.2.2.) Le $\delta^{13}\text{C}$ dans les végétaux

Les végétaux utilisent comme source de carbone inorganique le CO_2 atmosphérique, via la photosynthèse, afin de former leur matière organique. Cette assimilation photosynthétique du CO_2 est accompagnée de celle du H_2O pour former des molécules organiques et s'écrit de façon simplifiée : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$. Le passage du carbone minéral au carbone organique s'accompagne de plusieurs fractionnements provoquant un $\delta^{13}\text{C}$ des végétaux différents de celui du CO_2 atmosphérique.

I.2.2.a.) Fractionnements isotopiques chez les végétaux en C₃

Le $\delta^{13}\text{C}$ des plantes permet de distinguer deux grands groupes qui reflètent les deux principaux métabolismes photosynthétiques avec les plantes dites en C₃ (-35‰ ; -21‰) et celles en C₄ (-19‰ ; -11‰), Figure I-16. Ces différences sont dues aux voies d'assimilation du carbone et seules les plantes en C₃ seront considérées dans ce travail de recherche.

Lors de la photosynthèse, la constitution des assimilats photosynthétiques, sous la forme de sucres (glucose, fructose, saccharose, écrit de façon simplifiée CH₂O) se fait à l'aide d'une cascade de processus impliquant des effets isotopiques cinétiques et aboutissant à un fractionnement entre le ¹²CO₂ et le ¹³CO₂. Ce fractionnement de la photosynthèse se traduit par un enrichissement de la matière organique végétale en ¹²C et, conjointement au fait que ce soit du carbone minéral qui ai été choisi comme standard, fait qu'elle est caractérisée par des $\delta^{13}\text{C}$ négatifs.

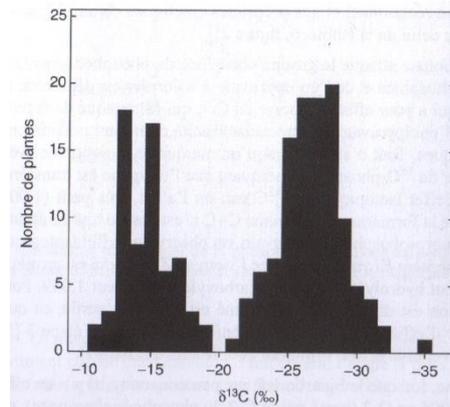


Figure I-16- Répartition des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ d'un grand nombre de plante montrant clairement la différence de gamme de variations des plantes en C₃ (-35‰ ; -21‰) et celle des plantes en C₄ (-19‰ ; -11‰). (Tcherkez 2010).

Ce $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique végétale a été modélisé de façon simplifiée par Farquhar en 1982 sous la forme :

$$\Delta_{\text{assimilats}} = a + (b - a) \times \frac{C_i}{C_a} \quad (6)$$

Équation I-6- Modélisation simplifiée de la discrimination photosynthétique (Farquhar et al., 1982).

L'ensemble des termes de cette équation sont :

$\Delta_{\text{assimilats}}$: correspond au fractionnement dans les assimilats photosynthétiques produits.

a : représente le fractionnement lors de la traversée de l'ostiole.

b : représente le fractionnement lors de la carboxylation.

C_i : représente la concentration en CO₂ dans les espaces intercellulaires de la feuille.

C_a : représente la concentration en CO₂ dans l'atmosphère.

Or d'après (5) on peut écrire (6) sous la forme :

$$\Delta_{assimilats} = \frac{\delta_{CO_2 \text{ atmosphérique}} - \delta_{assimilats}}{\delta_{assimilats} + 1} \quad (7)$$

Donc, l'expression du $\delta^{13}C$ des assimilats photosynthétiques peut être notée :

$$\delta^{13}C_{assimilats} = \frac{\delta^{13}C_{CO_2 \text{ atmosphérique}} - \Delta_{assimilats}}{\Delta_{assimilats} + 1} \quad (8)$$

Soit, en combinant les deux équations (7) et (9) :

$$\delta^{13}C_{assimilats} = \delta^{13}C_{CO_2 \text{ atmosphérique}} - a - (b - a) \times \frac{C_i}{C_a} \quad (9)$$

Il est important de noter ici que l'expression $\frac{C_i}{C_a}$, représentant le rapport des concentrations en CO_2 entre l'extérieur et l'intérieur de la feuille, peut aussi être écrit sous la forme $\frac{P_i}{P_a}$, par approximation d'équivalence entre les pressions partielles et les concentrations.

Le CO_2 atmosphérique a donc un double impact sur le $\delta^{13}C$ des assimilats : d'une part en fonction de sa valeur $\delta^{13}C_{CO_2 \text{ atmosphérique}}$ et, d'autre part, en fonction de sa concentration atmosphérique C_a ou P_a .

I.2.2.b.) Variabilité du CO_2 atmosphérique : $\delta^{13}C$ et concentration

Les fluctuations du $\delta^{13}C$ du CO_2 atmosphérique impactent directement le $\delta^{13}C$ des assimilats et, *in fine*, celui de la matière organique végétale dont ils sont précurseurs. Le CO_2 atmosphérique possède une composition isotopique spécifique avec, actuellement, un $\delta^{13}C$ d'environ -8,4‰ (Scripps CO_2 Program). Cette valeur n'est pas constante dans le temps (Keeling et al., 1979), Figure I.2-2 pour les variations au cours des 35 dernières années) et l'espace (Hemming et al., 2005). La baisse du $\delta^{13}C$ du CO_2 au cours du temps depuis plusieurs décennies est interprétée comme étant le reflet de la combustion d'énergie fossile qui est enrichie en ^{12}C (Keeling et al., 1979). Depuis le début de l'ère industrielle, le déclin du $\delta^{13}C$ du CO_2 atmosphérique provoque une diminution du $\delta^{13}C$ des végétaux ((Epstein et al., 1990; Raffalli-Delercé et al., 2004), Figure I.2-3 pour la co-variation du $\delta^{13}C$ du CO_2 et des cernes).

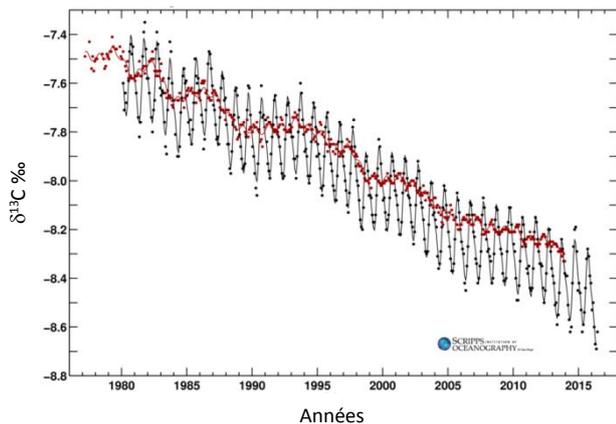


Figure I-18- Variations du $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 atmosphérique mesurées à Hawaï (point noir) et au Pôle Sud (Point rouge). Les lignes représentent la somme des 4 harmoniques saisonnières associées à une spline pour les deux sites de mesures. (Scripps CO_2 Program)

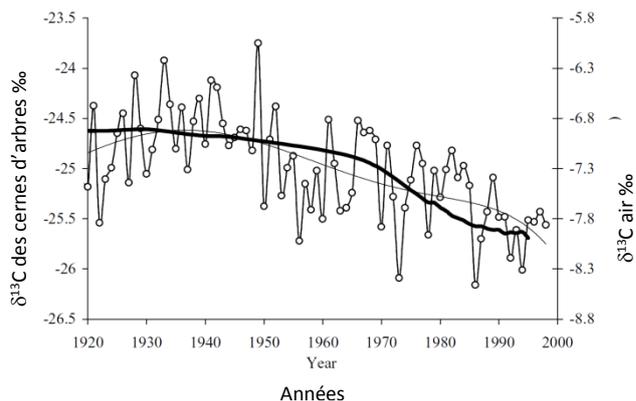


Figure I-18- Variations du $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 atmosphérique (moyenne des mesures à Hawaï et au Pôle Sud) en trait noir épais. Variations du $\delta^{13}\text{C}$ de cernes de chênes caducifoliés de Bretagne en cercle noir et de la courbe de tendance polynomiale associée (Rafalli Delerce et al., 2004).

Les variations de pression partielles de CO_2 atmosphérique au cours du temps ont été documentées Chapitre 1 partie 1.1.b avec une augmentation continue de la quantité de CO_2 dans l'atmosphère au cours des dernières décennies. D'après l'équation (10), une augmentation de la quantité de CO_2 atmosphérique tend à faire diminuer les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des assimilats et donc de la matière organique végétale (Park and Epstein, 1960; Polley et al., 1995). Par exemple, Polley et al. 1995 soumettent expérimentalement des feuilles de *Z.mays* et *B.tectorum* à des augmentations de concentrations en CO_2 atmosphérique et observent une baisse du $\delta^{13}\text{C}$ des feuilles (Figure I-19). Cependant, Nguyen Tu et al. (2004) ainsi que Waterhouse et al. (2004) ont montré une adaptation, sur plusieurs milliers d'années, des végétaux aux variations de la teneur en CO_2 atmosphérique.

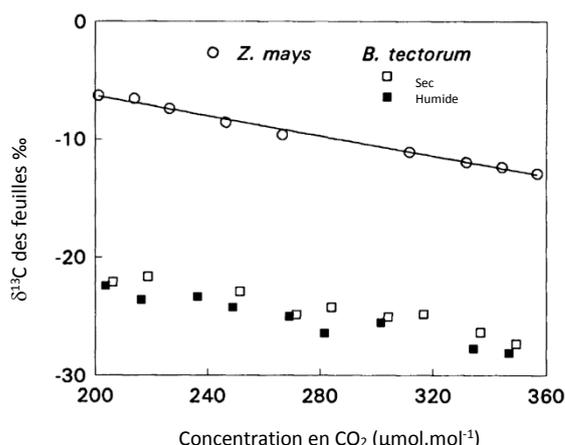


Figure I-19- Variations du $\delta^{13}\text{C}$ de feuilles en fonction d'une augmentation expérimentale de la concentration en CO_2 atmosphérique (Polley et al., 1995).

D'après l'expression (9), le $\delta^{13}C_{\text{assimilats}}$ dépend aussi des autres paramètres que sont a, b et C_i dont les effets isotopiques se déroulent à l'intérieur des feuilles et font partie de la photosynthèse. La photosynthèse peut être séparée en deux principales étapes : (i) le CO_2 diffuse de l'extérieur de la feuille vers l'intérieur, ce qui est représenté par les paramètres a et C_i , (ii) le CO_2 qui a diffusé dans les espaces intercellulaires de la feuille est assimilé sous forme de matière organique, ce qui est représenté par le paramètre b.

I.2.2.c.) La diffusion du CO_2 atmosphérique et son utilisation pour la formation des assimilats

Le CO_2 atmosphérique diffuse de l'atmosphère vers les espaces intercellulaires de l'intérieur de la feuille. Cette diffusion est fonction du gradient de pression partielle¹³ de CO_2 (Figure I-). Lors de son trajet, le CO_2 traverse en premier la couche limite recouvrant l'épiderme foliaire. Cette couche correspond à une pellicule d'air de quelques μm d'épaisseur qui recouvre tout objet non soumis au vide. Dans cette pellicule, l'écoulement laminaire de l'air provoque un fractionnement lors de la diffusion du CO_2 , contrairement à l'atmosphère, où les écoulements turbulents n'entraînent pas de fractionnement.

Le fractionnement isotopique du CO_2 lors de sa diffusion à travers la couche limite est dû au fait que le $^{12}\text{CO}_2$ diffuse plus vite que le $^{13}\text{CO}_2$ et est caractérisé par un $\varepsilon \approx 2,9\text{‰}$ (Farquhar et Lloyd., 1993 ; (Figure I-20★ 1)). Après avoir diffusé à travers la couche limite, le CO_2 diffuse par les stomates vers les espaces intercellulaires de la feuille (Figure I-20).

¹³ La pression partielle de CO_2 atmosphérique, qui peut être approximé sous forme de concentration, est plus grande que celle de l'intérieur de la feuille. Lorsque deux compartiments, contenant des concentrations en éléments différentes, sont mis en relation l'élément diffuse du compartiment le plus concentré vers le moins concentré.

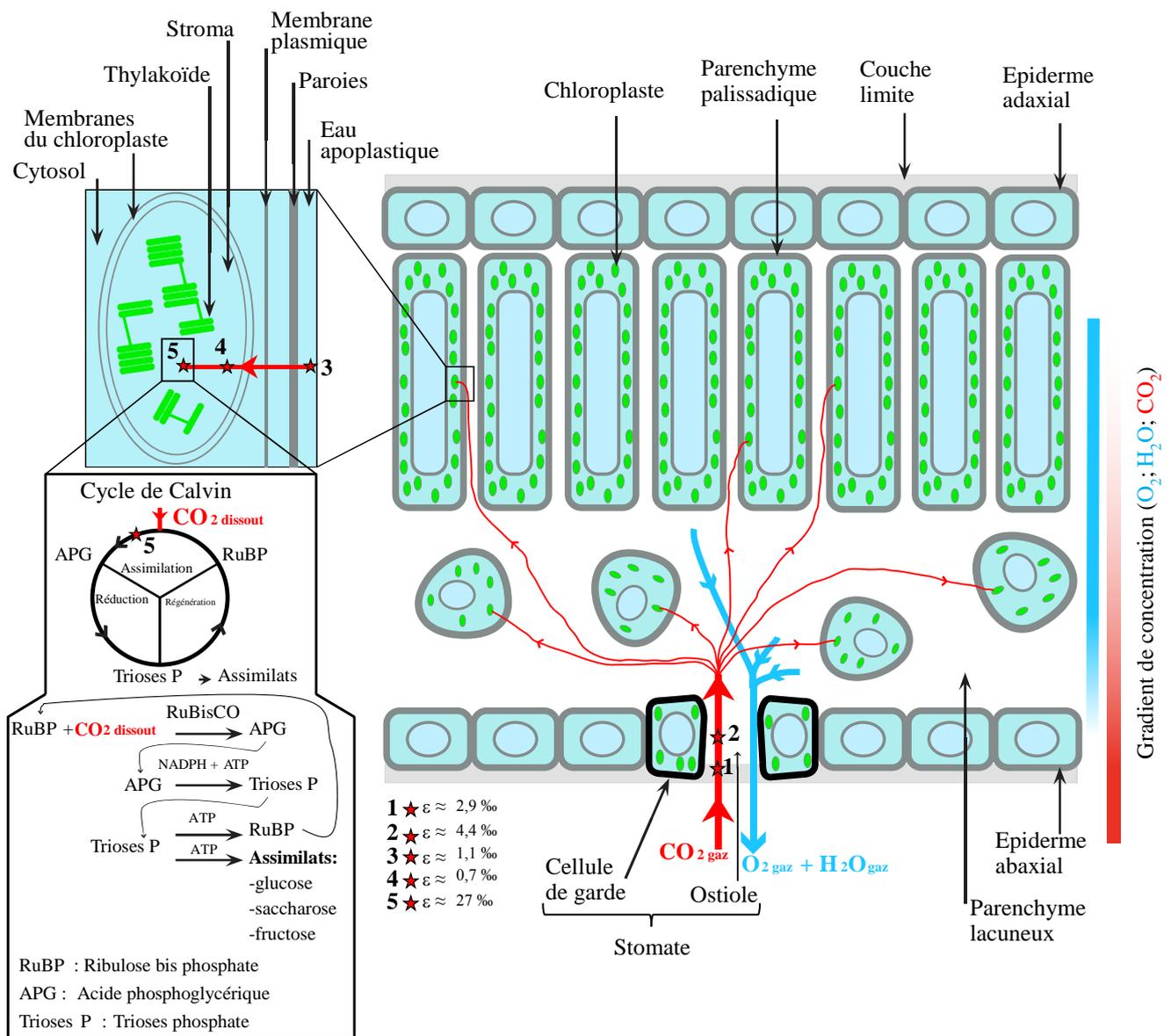


Figure I-20- Schéma du trajet du CO_2 dans la feuille et son utilisation dans le cycle de Calvin ainsi que les enrichissements isotopiques associés (Franck Baton).

Les stomates sont des structures de l'épiderme foliaire servant à réguler les échanges gazeux, principalement H_2O , CO_2 et O_2 , entre les plantes et l'atmosphère. Les stomates sont constitués de 2 cellules nommées cellules de garde (Figures I-20 ; I-21). Ces deux cellules réniformes ne sont pas jointives en leur centre et forment un tunnel appelé ostiole permettant la communication des gaz entre les espaces intercellulaires de la feuille et l'extérieur (Figure I-20).

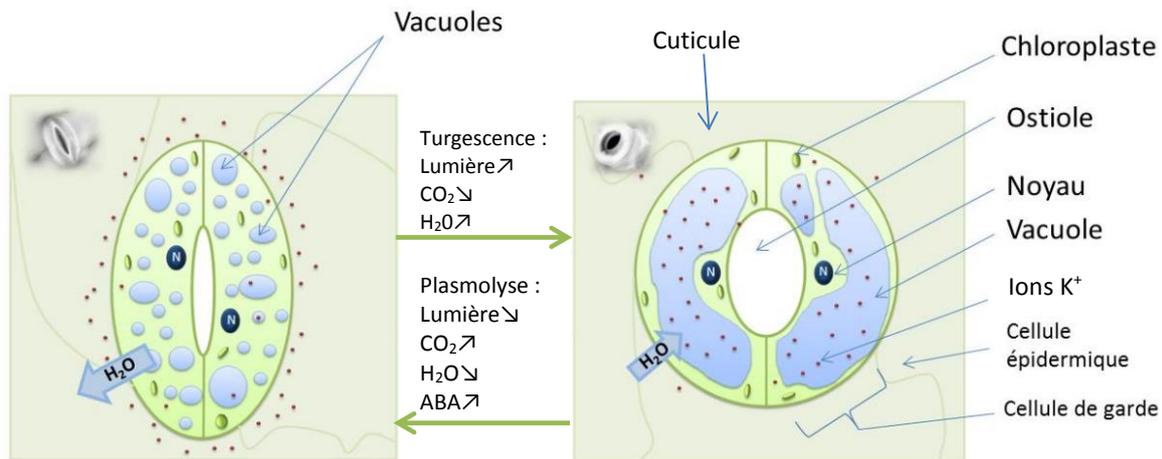


Figure I-21- Principe de fonctionnement des stomates.

La turgescence correspond à l'augmentation de volume de la cellule par entrée d'eau dans ses vacuoles. L'entrée d'eau dans les vacuoles des cellules de garde fait suite à un influx d'ions dans ces mêmes vacuoles et permet un rééquilibrage de la pression osmotique.

La plasmolyse correspond, au contraire, à l'excrétion d'eau des vacuoles et donc à la diminution de leur volume et ainsi du volume de la cellule. (Adapté de Renaud, 2015).

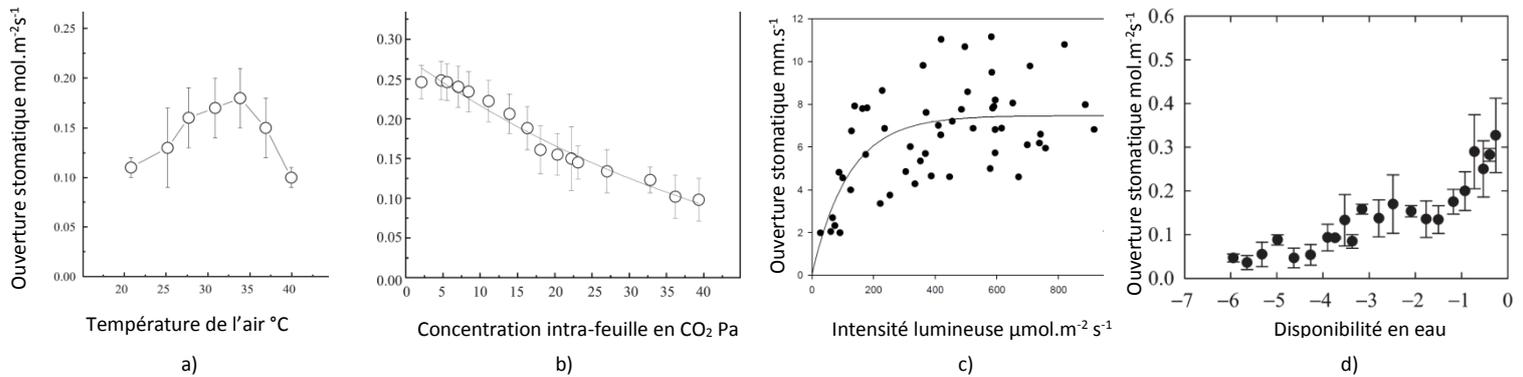


Figure I-22- Exemples de variations de l'ouverture stomatique en fonction :
a. de la température de l'air chez l'anacardier. (Adapté de Souza et al., 2005)
b. du taux de CO_2 intra-feuille chez l'anacardier. (Adapté de Souza et al., 2005)
c. de l'intensité lumineuse chez la tomate. (Adapté de Righi et al., 2012)
d. de la disponibilité en eau chez le chêne bleu. (Adapté de Xu et Baldocchi, 2003)

Le contrôle des échanges gazeux se fait par ouverture ou fermeture des stomates suite à des stimuli environnementaux et endogènes. L'ouverture des stomates se fait par turgescence des cellules de garde (Figure I-22) et est principalement due à quatre facteurs :

1 : une augmentation de la température jusqu'à un certain seuil puis, si le seuil est dépassé, une fermeture des stomates comme montré par Souza et al. (2005) chez l'anacardier (Figure I-22a.).

2 : un déficit en CO₂ dans la feuille, comme montré par une étude de Pereira de Souza et al. (2005) indiquant une relation presque linéaire entre une baisse du taux de CO₂ dans la feuille et l'ouverture des stomates chez l'anacardier (Figure I-22b.)

3 : une augmentation de l'intensité lumineuse, comme montrée par une étude de Righi et al. (2012) chez la tomate indiquant une augmentation progressive de l'ouverture des stomates en fonction de l'augmentation de l'intensité lumineuse jusqu'à un certain seuil (Figure I-22c.).

4 : une augmentation de la disponibilité en eau, comme montrée par une étude de Xu et Baldocchi (2003) indiquant une augmentation de l'ouverture stomatique en fonction de la disponibilité en eau chez le chêne bleu (Figure I-22d.).

L'ouverture des stomates se fait par plasmolyse des cellules de garde qui est contrôlée par une hormone, l'acide abscissique ABA. La fermeture des stomates est au contraire principalement provoquée par un déficit hydrique, une température de l'air trop élevée ou une trop grande concentration en CO₂ dans les espaces intercellulaires de la feuille.

De manière générale, l'ouverture stomatique impacte directement l'assimilation du CO₂ atmosphérique et donc la production de matière organique. En effet, cette assimilation augmente en fonction de l'augmentation de l'ouverture stomatique (synthétisé par Medrano et al., 2002; Figure I-23).

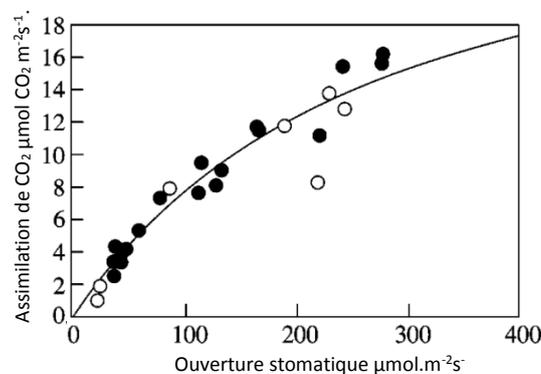


Figure I-23- Variations de l'assimilation de CO₂ en fonction de l'ouverture stomatique chez un grand nombre d'espèces végétales (Medrano et al., 2001). Les cercles pleins ou vides correspondent à des bases de données différentes.

Il est important de prendre en considération que l'expression « ouverture stomatique » a été employé ici pour permettre une compréhension plus aisée des interactions entre les stomates et l'environnement. Le terme consacré pour décrire l'ouverture et la fermeture des stomates, et ses conséquences sur les processus de transfère au travers des stomates, est « conductance stomatique ». Elle est proportionnelle à l'ouverture des stomates et rend compte de la facilité qu'a un gaz à traverser l'ostiole (Hopkins, 2003).

Le $\delta^{13}\text{C}$ total de la matière organique des plantes est différent de la somme des fractionnements des étapes de la photosynthèse. En effet, les processus impliqués dans la photosynthèse sont caractérisés par des fractionnements cinétiques qui ne sont pas additifs. En outre, il est important de noter que n'ont été présentés ici que certains processus impliqués dans la formation de la matière organique végétale à partir du CO_2 atmosphérique. Il en existe de nombreux autres associés à la photosynthèse et pouvant conduire à des fractionnements isotopiques, notamment la respiration mitochondriale et la photorespiration consistant en la dégradation de matière organique en CO_2 (Farquhar et al., 1982, 1989).

Lors de la diffusion du CO_2 au travers de l'ostiole entre la couche limite et les espaces intercellulaires de la feuille, il y a un fractionnement caractérisé par un $\varepsilon \approx +4,4\text{‰}$ dû à la vitesse de diffusion plus rapide du $^{12}\text{CO}_2$ par rapport $^{13}\text{CO}_2$ ((O'Leary, 1981) ; (Figure I-20 ★ 2)).

Lorsque le CO_2 a diffusé entre les espaces intercellulaires à l'intérieur de la feuille, il entre en contact avec les cellules chlorophylliennes (Figure 1-20). Lors de cette phase, le CO_2 se dissout et traverse les parois et la membrane plasmique pour ensuite diffuser en phase aqueuse (Figure I-20).

La dissolution du CO_2 entraîne un fractionnement caractérisé par un ε d'environ $1,1\text{‰}$ et la diffusion en phase aqueuse jusque dans le stroma du chloroplaste, lieu de la carboxylation enzymatique, fractionne avec un ε d'environ $+0,7\text{‰}$ (Figure I-20 ★ 3 ★ 4). Ces deux derniers fractionnements sont dus à une vitesse de dissolution puis de diffusion plus importante du $^{12}\text{CO}_2$ par rapport au $^{13}\text{CO}_2$ (O'Leary, 1984). Les étapes précédemment détaillées ont été simplifiées par Farquhar et al, (1982) pour ne prendre en compte que la diffusion par l'ostiole, soit le terme « a » de l'équation (9).

Le CO_2 dissout est ensuite utilisé lors de la carboxylation majoritairement réalisée par la RuBisCO¹⁴ lors du cycle de Calvin pour l'assimilation du carbone provenant du CO_2 atmosphérique sous forme d'assimilats photosynthétiques (glucose, fructose et saccharose) (Figure 1-20). Cette dernière étape de la photosynthèse implique un fractionnement avec un $\varepsilon \approx +27\text{‰}$, cette valeur est positive du fait que le $^{12}\text{CO}_2$ plus léger est utilisé plus rapidement lors des réactions chimiques et correspond au terme « b » de l'équation (9) ((Farquhar et al., 1989) ; Figure I-20 ★ 5). De façon simplifiée, la RuBisCO utilise le précurseur RuBP pour assimiler le carbone du CO_2 dissout et former de l'acide phosphoglycérique, APG. Cet acide est ensuite réduit sous forme de trioses phosphates, Trioses P. Ces Trioses P servent de précurseur

¹⁴ Les deux enzymes responsables de la carboxylation sont la PEPC et la RuBisCO mais la RuBisCO est majoritaire. La RuBisCO est la Ribulose 1,5 biphosphate carboxylase/oxygénase.

à la formation des sucres photosynthétiques et à la régénération du RuBP qui peut de nouveau servir pour l'assimilation de CO₂ (Figure 1-20).

I.2.2.d.) Variabilité du $\delta^{13}\text{C}$ des végétaux.

Variabilité intrinsèque

Dans les arbres, la production des assimilats photosynthétiques se fait au niveau des feuilles, cependant ces assimilats sont ensuite exportés et utilisés dans divers compartiments ce qui peut entraîner des fractionnements isotopiques.

Pour les arbres, des différences de $\delta^{13}\text{C}$ ont été observées entre les organes autotrophes et hétérotrophes¹⁵, par exemple entre feuilles et tiges, pouvant aller jusqu'à une augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ de 3‰ dans les organes hétérotrophes (L.A. Cernusak et al., 2009; Damesin and Lelarge, 2003a; Francey et al., 1985; Schleser, 1992). Par exemple Leavitt et Long (1982) montrent que le $\delta^{13}\text{C}$ des cernes d'arbre est supérieur de 3‰ à celui des feuilles. Cependant, leurs variations temporelles restent identiques entre les deux types d'organe avec une modification de la valeur absolue du $\delta^{13}\text{C}$ mais une conservation des variations relatives de $\delta^{13}\text{C}$ entre les feuilles et les cernes des arbres (Figure I-24). De ce fait, l'utilisation des variations de $\delta^{13}\text{C}$ des cernes pour les reconstructions paléo-environnementales est possible.

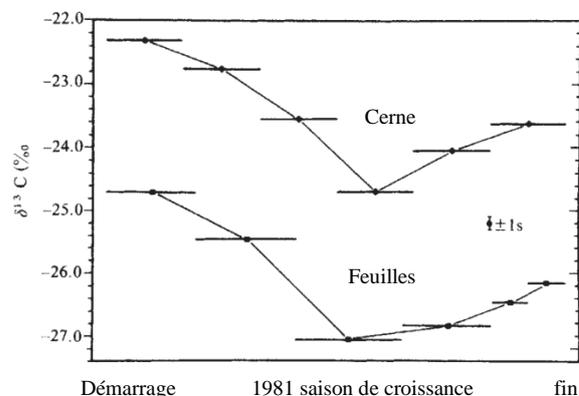


Figure I-24- Variations du $\delta^{13}\text{C}$ d'un cerne en rapport avec celles des feuilles chez le Genévrier (Leavitt et Long, 1982).

Ces variations se retrouvent également à l'échelle de certains composés tels que la cellulose dont les variations de $\delta^{13}\text{C}$ peuvent atteindre +2‰ (Leavitt and Long, 1986) ; l'amidon ou encore les sucres solubles qui peuvent avoir également des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ plus élevées de 1,5 à 2‰ dans les branches que dans les feuilles (Damesin and Lelarge, 2003; Scartazza et al., 2004).

¹⁵ Autotrophe qualifie un organe qui utilise le carbone minéral pour se développer, Hétérotrophe signifie un organe qui utilise du carbone organique pour se développer. Les feuilles sont autotrophes car elles produisent leur carbone à partir du CO₂ mais les branches, le tronc ou les racines sont hétérotrophes car elles utilisent les sucres solubles issus de la photosynthèse pour leur développement.

Ces différences de $\delta^{13}\text{C}$ entre organes autotrophes et hétérotrophes sont couramment expliquées comme reflétant le fait que les organes hétérotrophes utilisent des sucres photosynthétiques produits à un moment différent et donc sous des conditions environnementales différentes de ceux produits dans les feuilles. Cependant, il a été montré en conditions naturelles par Damesin et Lelarge (2003) et en conditions contrôlées par Bathellier et al. (2008), qu'au cours de leur croissance, les feuilles présentent un $\delta^{13}\text{C}$ différent de celui des tiges. Ceci tend à indiquer que les processus photosynthétiques ne sont pas seuls à intervenir et que d'autres fractionnements doivent être pris en compte lors du transport des sucres photosynthétiques et la formation des organes hétérotrophes (Damesin and Lelarge, 2003; Duranceau et al., 1999; Gessler et al., 2014; Maunoury et al., 2007; Scartazza et al., 2004; Terwilliger et al., 2001).

Dans l'arbre, le $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique correspond à la moyenne pondérée du $\delta^{13}\text{C}$ de l'ensemble de ses constituants qui présentent chacun des $\delta^{13}\text{C}$ différents (Badeck et al., 2005; Bowling et al., 2008). Par rapport à la matière organique totale, la cellulose, l'amidon et les sucres solubles sont enrichis en ^{13}C alors que la lignine et les lipides en sont appauvris (Figure I-25). Ces différences de $\delta^{13}\text{C}$ entre les constituants proviennent de différences de voie de biosynthèse (Hobbie and Werner, 2004; Bowling et al., 2008). La proportion relative des différents constituants peut aussi avoir un impact fort sur le $\delta^{13}\text{C}$ global. Ainsi, un cerne de croissance plus riche en lignine qu'un autre aura une composition isotopique globale différente.

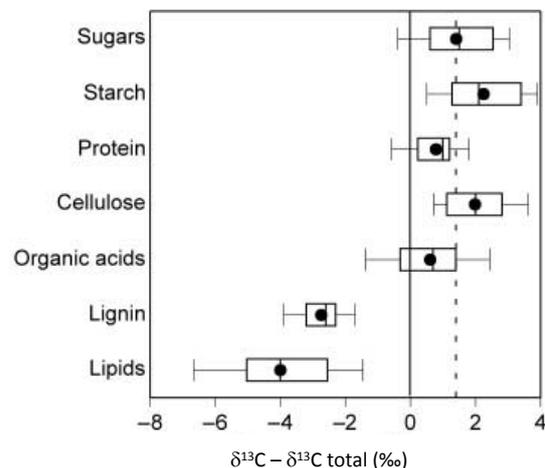


Figure I-25- Comparaison du $\delta^{13}\text{C}$ des différents composés de la matière organique avec le $\delta^{13}\text{C}$ total des feuilles pris comme référence (Bowling et al., 2008).

Cependant, l'importance des fractionnements post-photosynthétiques est à relativiser lorsque l'on étudie les liens entre les paramètres climatiques et le $\delta^{13}\text{C}$ des cernes d'arbre. En effet, Klein et al., (2005) et Cernusak et al., (2009a; 2009b), entre autres, ont montré que les

variations du paramètre C_i/C_a pouvaient être reliées à celle du $\delta^{13}C$ des cernes d'arbre, une augmentation du C_i/C_a provoquant une diminution du $\delta^{13}C$ du bois comme prévu par le modèle de Farquhar et al, (1982) équation (9) (Figure I-26).

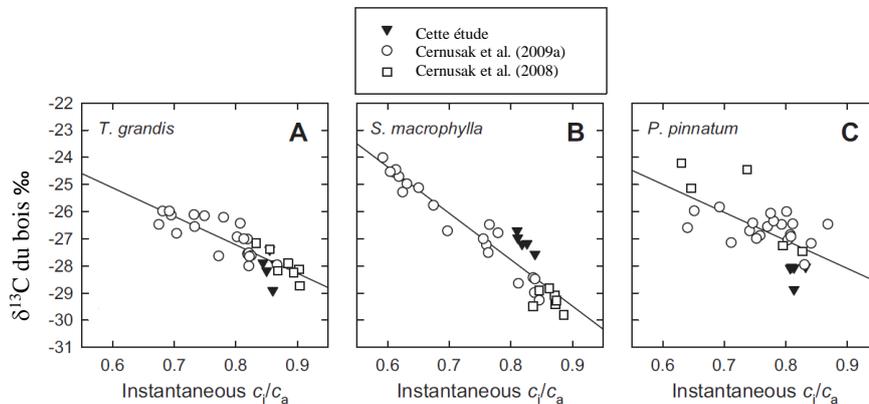


Figure I-26- Relation entre le C_i/C_a et le $\delta^{13}C$ du bois pour trois espèces d'arbres (A) *T. grandis*, (B) *S. macrophylla* et (C) *P. pinatum* (Cernusak et al., 2009b).

Les différences de composition isotopique entre le bois total et ses différents composés tels que la cellulose et la lignine ne sont pas un obstacle pour les études du lien entre le $\delta^{13}C$ des cernes d'arbre et les paramètres climatiques. En effet, ces études peuvent se faire en utilisant le $\delta^{13}C$ de la cellulose, de la lignine ou de bois total du fait de la corrélation existante entre les variations interannuelles de leurs $\delta^{13}C$ ((Loader et al., 2003; Robertson et al., 2004) ; Figure I-27).

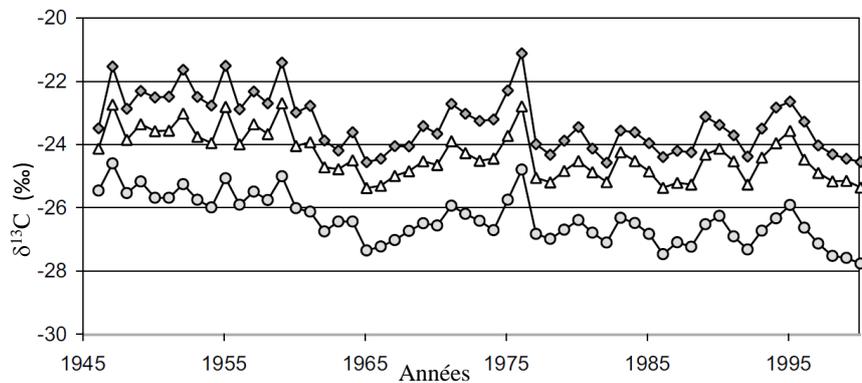


Figure I-27- Variations du $\delta^{13}C$ de la cellulose (losanges), du bois total (triangle) et de la lignine (rond) au cours du temps chez un chêne pédonculé (Loader et al., 2003).

Il a toutefois été recommandé d'utiliser le $\delta^{13}C$ de la cellulose, celle-ci étant caractérisée par une synthèse et une mise en place considérée comme synchrones de la formation des cernes (Robertson et al., 2004). Cette utilisation préférentielle étant toutefois de plus en plus remise en question en vue de l'utilisation du $\delta^{13}C$ du bois total pour les reconstructions climatiques (Gagen et al., 2011), son utilisation étant moins contraignante que celui de la cellulose.

Il existe également une variabilité inter et intra-arbre du $\delta^{13}\text{C}$ des cernes. La variabilité inter-arbre peut aller jusqu'à 3‰ (Francey, 1981). Néanmoins, même si les valeurs absolues entre différents arbres d'une même espèce sont différentes, les variations interannuelles restent semblables entre arbres soumis aux mêmes conditions micro-environnementales (Leavitt and Long, 1984). Concernant la variabilité intra-arbre, il a été montré par exemple une variation longitudinale (le long de la hauteur d'un même cerne) de ce $\delta^{13}\text{C}$ avec des écarts allant jusqu'à 3‰ ((Weigl et al., 2007); Figure I-28).

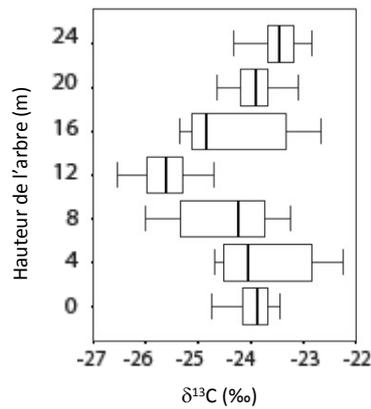


Figure I-28- Variations longitudinales du $\delta^{13}\text{C}$ d'un cerne (Wiegler et al., 2007)

Des études ont également fait ressortir une variabilité du $\delta^{13}\text{C}$ des cernes le long de la circonférence de l'arbre, variabilité dite « tangentielle » ou « circonférentielle » comprise entre 0,5 et 1,5‰ (Francey, 1981; Leavitt, 2010; Ramesh et al., 1985; Sheu et al., 1996; Tans and Mook, 1980). Par exemple, Sheu et al. (1996) montre une importante variabilité du $\delta^{13}\text{C}$ de cernes de sapin mesurés au Nord, à l'Est et à l'Ouest (Figure I-29). Cette variabilité ne semble pas contraignante concernant les relations pouvant être établies entre le $\delta^{13}\text{C}$ des cernes et certains paramètres climatiques. L'auteur indique cependant une possible atténuation de cette variabilité avec l'âge de l'arbre.

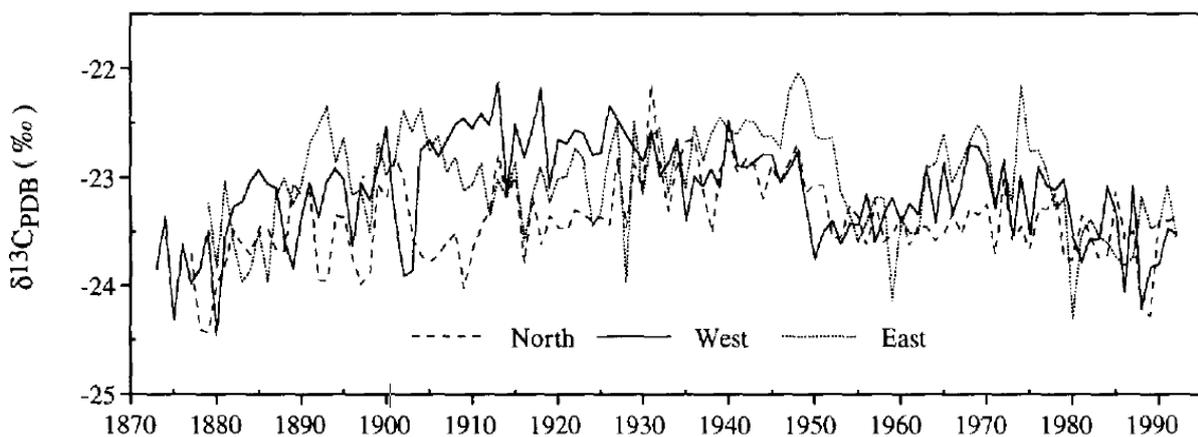


Figure I-29- Variations interannuelles du $\delta^{13}\text{C}$ de cernes de sapin le long de trois chemins de prélèvement (Sheu et al., 1996).

Variabilité liée à l'environnement

D'après l'équation (10), en dehors des variations de taux de CO₂ atmosphérique et de sa composition isotopique ($\delta^{13}\text{C}$), les variations du $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique végétale peuvent avoir comme cause des fluctuations du taux de CO₂ intra-feuille C_i. Les modifications de pression partielle du CO₂ dans la feuille sont modulées par l'ouverture ou la fermeture des stomates qui sont notamment fonction de la disponibilité en eau et de la température.

L'augmentation de la disponibilité en eau, qui provoque l'ouverture des stomates, augmente la pression partielle de CO₂ dans l'espace intercellulaire des feuilles et tend, *in fine*, à diminuer le $\delta^{13}\text{C}$ des plantes (Ehleringer and Cooper, 1988; Saurer et al., 1995; Soudant et al., 2016). Par exemple, Soudant et al. (2016) analysent le $\delta^{13}\text{C}$ de cernes d'arbres ayant subi des précipitations décroissantes et montrent que le $\delta^{13}\text{C}$ diminue avec l'augmentation des précipitations (Figure I-30a).

Une augmentation de la température de l'air, passée un certain seuil, provoque une fermeture des stomates. Cette fermeture, implique une baisse de la pression partielle de CO₂ à l'intérieur des espaces intercellulaires de la feuille ce qui aboutit à une augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ des végétaux. Par exemple, chez le chêne il a été montré que le $\delta^{13}\text{C}$ des cernes augmente avec l'augmentation des températures ((Young et al., 2012); Figure I-30b).

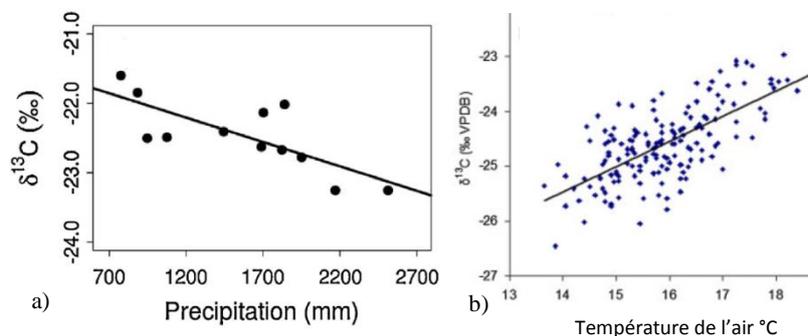


Figure I-30- a) Relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ des cernes et la précipitation (Pin ; Soudant et al., 2016). b) Relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ des cernes et la température de l'air (Chêne ; Young et al., 2012).

Ces deux exemples ne sont pas choisis au hasard puisque la température et la disponibilité en eau sont les deux facteurs environnementaux qui ressortent le plus des études sur les liens entre le $\delta^{13}\text{C}$ des cernes d'arbres et les paramètres climatiques (synthétisé par McCarroll and Loader, 2004).

Le $\delta^{13}\text{C}$ des feuilles d'arbres varie à l'intérieur de la canopée, en effet, le $\delta^{13}\text{C}$ des feuilles tend à diminuer entre la cime et le bas du houppier avec une différence pouvant aller jusqu'à -2‰ en bas du houppier (Livingston et al., 1998; Schleser, 1992). Cette différence est expliquée, entre autres, par des différences morphologiques (Le Roux et al., 2001; Piel, 2002) et physiologiques (Livingston et al., 1998) entre les feuilles de la cime et celles du bas du houppier. Du point de vue environnemental, cette différence est également expliquée par le fait que les

feuilles du bas du houppier peuvent assimiler le CO₂ respiré par le sol qui a une concentration plus élevée et un δ¹³C plus faible que celui de l'atmosphère (Medina et al., 1991; Vogel, 1978). Par ailleurs, une nette diminution de la lumière disponible entre le haut et le bas du houppier peut également expliquer ces différences morpho-physiologiques entre les feuilles.

Le δ¹³C des végétaux est la résultante des fractionnements ayant lieu pendant et après la photosynthèse et tend vers des valeurs plus négatives que celles du CO₂ atmosphérique du fait d'un enrichissement relatif de la matière organique végétale en ¹²C. Plus particulièrement, le δ¹³C des cernes d'arbre est influencé par certains paramètres environnementaux tels que la température ou la disponibilité en eau.

I.2.3.) Variabilité du δ¹³C des cernes d'arbre et son utilisation en dendroclimatologie

Le δ¹³C des cernes d'arbres présente un certain nombre de variabilités. Concernant les variabilités temporelles, H.Craig est le premier en 1954 à mettre en évidence des variations interannuelles de δ¹³C des cernes de séquoia et à les interpréter en termes d'instabilités climatiques.

I.2.3.a.) Variabilités annuelles du δ¹³C des cernes

De nombreuses études ont montré un lien entre certains paramètres environnementaux et le δ¹³C des cernes d'arbre. Par exemple, Robertson et al. (1997b); Edwards et al. (2000); Gagen et al. (2007) et Young et al. (2012) entre autres, ont montré un lien entre la température de l'air et le δ¹³C des cernes qui peut augmenter de 3 à 4‰ suite à un réchauffement de 5 à 6 degré celsius. Young et al. (2012) montrent une forte influence des températures estivales sur le δ¹³C des cernes de chêne, et en déduisent une reconstruction des températures au cours des deux derniers siècles en Angleterre. D'autres auteurs tels que Saurer et al. (1995) ainsi que Anderson et al. (1998); Ferrio et al. (2003) et Raffalli-Delercé et al. (2004) se sont intéressés à la relation entre les précipitations et le δ¹³C. Par exemple, Ferrio et al. (2003) montrent, qu'une augmentation des précipitations de 600 mm provoque une baisse du δ¹³C jusqu'à -3,5‰ dans des cernes de chênes verts en Espagne. L'humidité relative de l'air influence le δ¹³C des cernes d'arbre dans le même sens que les précipitations avec des baisses entre -1 et -2‰ comme l'ont expliqué Edwards et al., (2000) ; Hemming et al., (1998) et Haupt et al. (2011). Enfin, une augmentation de l'intensité lumineuse influence aussi le δ¹³C des cernes en le faisant augmenter d'environ 1‰ (Francey and Farquhar, 1982).

I.2.3.b.) Variabilités intra-annuelle ou saisonnière du $\delta^{13}\text{C}$ des cernes

Au sein d'un même cerne, de nombreuses études ont portées sur la variabilité radiale saisonnière ou intra-annuelle du $\delta^{13}\text{C}$ (Eglin et al., 2010; Fu et al., 2017; Helle and Schleser, 2004; Leavitt and Long, 1982; Michelot et al., 2011; Robertson et al., 1997b; Sheu et al., 1996; Wilson and Grinsted, 1977). Plus particulièrement, Helle et Schleser (2004) ont montré, par une étude réalisée avec une résolution spatiale très fine de l'ordre du μm , des variations radiales du $\delta^{13}\text{C}$ intra-cerne d'un chêne caducifolié (Figure I-31).

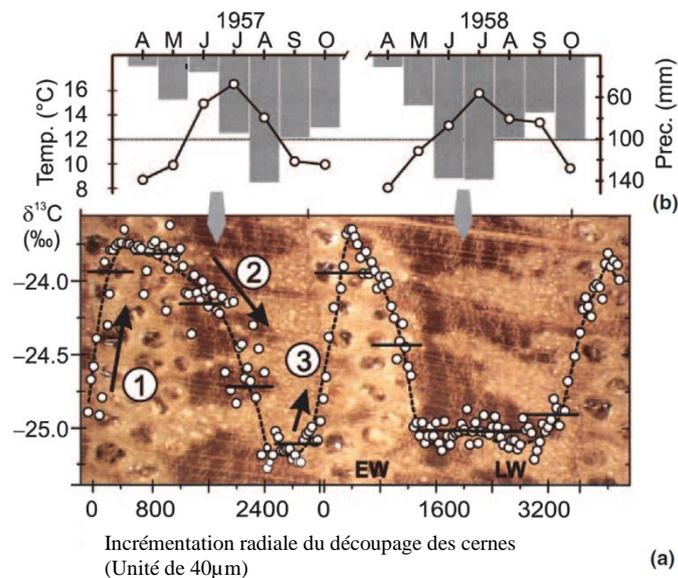


Figure I-31- a) Micro-variations du $\delta^{13}\text{C}$ de cernes d'un chêne caducifolié, 3 phases distinctes ressortent et sont marquées par des flèches noires. b) Variations des précipitations et des températures moyennes. (Helle et Schleser, 2004).

Trois phases peuvent être distinguées de ces variations. Elles ont été interprétées physiologiquement comme correspondant à plusieurs étapes de la croissance du cerne (Helle and Schleser, 2004).

1 : Lors de la première phase, le $\delta^{13}\text{C}$ a tendance à augmenter d'environ 1‰, principalement dans le bois initial. Cette phase correspond à l'utilisation des réserves (qui sont plus riches en amidon chez le chêne que chez d'autres feuillus), principalement accumulées par l'arbre l'année précédente, pour le début de sa croissance après la période de dormance. Ces réserves sont en effet enrichies en ^{13}C et leur utilisation tend donc à faire augmenter le $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique formée.

2 : La deuxième phase débute à la fin du bois initial pour se terminer juste avant la fin du bois final et correspond à une baisse du $\delta^{13}\text{C}$ du cerne comprise entre 1 et 1,5‰. Une fois le débourrement effectué, à la transition entre bois initial et bois final, la matière organique n'a plus uniquement pour base l'utilisation des réserves d'amidon mais elle est formée majoritairement à partir des assimilats photosynthétiques. Les assimilats étant appauvris en

^{13}C , le $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique tend à diminuer durant la majeure partie de la saison de végétation.

3 : La troisième correspond à une légère remontée du $\delta^{13}\text{C}$ du cerne à la toute fin du bois final d'environ 0,2 à 0,4‰. A la fin de la saison de végétation, la remontée du $\delta^{13}\text{C}$ lors de la phase 3 semble due, comme pour la première phase, à l'utilisation de réserves d'amidon. En effet, lors de la fin de la saison de végétation, juste avant la sénescence des feuilles, la quantité d'assimilats disponible diminue. De ce fait, la fin de la croissance du cerne, avant la mise en dormance, se fait en utilisant une partie des réserves constituées durant la période de végétation.

Les interprétations physiologiques des 3 phases réalisées par Helle et Schleser (2004) ont par la suite été complétées notamment par Kagawa et al. (2006, 2005) et Eglin et al. (2010) qui ont montré qu'une partie des assimilats produits au début de la formation du bois final servait encore à la formation de la fin du bois initial de l'année en cours. En outre, durant la fin de la période de végétation une majeure partie des assimilats produits ne sert plus à la formation du bois final mais est stockée sous forme de réserves pour l'année suivante (Eglin et al., 2010; Kagawa et al., 2006, 2005). De ce fait, avant le débourrement, le cerne se forme à partir des réserves accumulées l'année précédente. Une fois le débourrement effectué, la formation du cerne dépend des assimilats mais également de l'utilisation de réserves qui peuvent venir de l'année précédente et de l'année en cours.

Les variations saisonnières du $\delta^{13}\text{C}$ des cernes d'arbres, interprétées physiologiquement en 3 grandes phases, semblent pouvoir être en partie expliquées par certaines variations climatiques. Il a ainsi été montré une relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ intra-cerne et la valeur de C_i/C_a au niveau des feuilles (Klein et al., 2005; Walcroft et al., 1997). Par exemple, Klein et al. (2005) comparent, dans une étude sur le pin d'Alep, des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ mesurées avec des valeurs reconstruites à partir du rapport C_i/C_a et montrent qu'une baisse de ce rapport tend à faire baisser le $\delta^{13}\text{C}$ des cernes. En outre, Michelot et al. (2011) montrent une augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ des cernes en juillet pouvant être reliée, entre autres, à un déficit hydrique et donc à une baisse de la disponibilité en eau. Cette relation entre les variations saisonnières de $\delta^{13}\text{C}$ des cernes et la disponibilité en eau est également soulevée par de nombreuses études (Dodd et al., 2008; Li et al., 2005; Soudant et al., 2016; Wilson and Grinsted, 1977). Ces travaux stipulent une remontée des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ intra-cernes lors d'un fort déficit hydrique. Par exemple Dodd et al. (2008) indiquent que le $\delta^{13}\text{C}$ intra-cerne semble être influencé par les précipitations mensuelles et donc la disponibilité en eau (Figure I-32). En outre, Helle et Schleser (2004) attribuent la baisse plus rapide du $\delta^{13}\text{C}$ lors de la phase 2 de l'année 1958 par rapport à celle de 1957 à l'absence de stress hydrique, et donc à une bonne disponibilité en eau, durant les mois de Juin et Juillet 1958 (Figure I-31b).

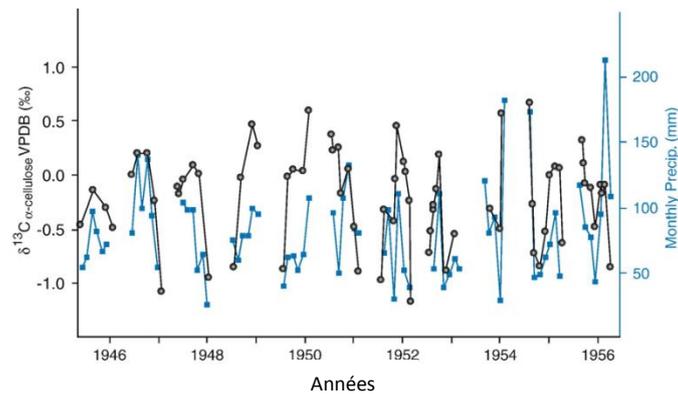


Figure I-32- Variations du $\delta^{13}\text{C}$ intra-cerne comparées aux variations des précipitations mensuelles (Dodd et al., 2009).

Les interprétations climatiques fines des variations saisonnières de $\delta^{13}\text{C}$ dans les cernes semblent compliquées par les discriminations post-photosynthétiques faisant que à un instant t , le $\delta^{13}\text{C}$ des cernes ne correspond pas exactement aux $\delta^{13}\text{C}$ des assimilats (Damesin and Lelarge, 2003; Gessler et al., 2014; Maunoury et al., 2007). En outre, Eglin et al. (2010) et Michelot et al. (2011) montrent que les variations fines du $\delta^{13}\text{C}$ intra-cerne semblent être aussi bien la résultante des variations du $\delta^{13}\text{C}$ des assimilats que de celui du rapport d'utilisation entre les assimilats et les réserves amidonnées. Il est, *in fine*, difficile de corrélérer temporellement les variations radiales micrométriques du $\delta^{13}\text{C}$ des cernes d'arbre avec les variations temporelles des paramètres climatiques. Ainsi, il semble plus opportun de travailler sur les différences pouvant exister entre le $\delta^{13}\text{C}$ global du bois initial et celui global du bois final, qui sont deux étapes de la croissance radiale du cerne qui se distinguent temporellement par le débourrement et la formation des assimilats photosynthétiques.

Les variations du $\delta^{13}\text{C}$ des cernes d'arbre, quand elles sont rapportées aux variations de certains paramètres climatiques peuvent conduire à des reconstructions paléo-environnementales. Considérées à très petite échelle, ces variations permettent d'accéder aux variations saisonnières des paramètres climatiques et notamment de la disponibilité en eau.

I.3.) Les charbons de bois de feux domestiques retrouvés en contexte archéologique

Les charbons sont issus de la carbonisation du bois. Ils sont difficilement dégradables ce qui permet une bonne conservation dans le registre fossile, et conservent les caractéristiques anatomiques des bois dont ils sont issus ce qui permet leur identification taxonomique.

I.3.1.) L'anthracologie

L'anthracologie est issu des travaux précurseurs de Salisbury et Jane (1940) et Godwin et Tansley (1941) et s'applique à l'étude, au sens large, des environnements boisés passés, par la caractérisation (taxonomie, nombre, taille, anatomie, chimie...) des charbons retrouvés en contexte archéologique.

I.3.1.a.) L'anthracologie : introduction générale

L'anthracologie a pour matériel d'étude les charbons de bois retrouvés en contexte archéologique. Un charbon de bois est un objet de taille micrométrique à centimétrique, issu d'une combustion incomplète du bois et principalement constitué de carbone (70 à 95%) sous forme cristalline (Bird and Ascough, 2012). Cette structure cristalline confère aux charbons une bonne résistance à la dégradation, ce qui leur permet d'être préservés plusieurs milliers d'années après leur dépôt (Braadbaart and Poole, 2008). L'anthracologie s'intéresse à l'ensemble des usages du bois ainsi qu'aux végétations passées. L'anthracologie passe par l'anthraco-analyse qui consiste en la reconnaissance botanique des taxons à partir des charbons de bois (Chabal, 1997). Cette reconnaissance est possible grâce à deux conditions : d'une part, l'anatomie du bois qui permet de d'identifier les essences le plus souvent jusqu'à l'espèce, et, d'autre part, la conservation de cette anatomie après la carbonisation (Figure I-33).

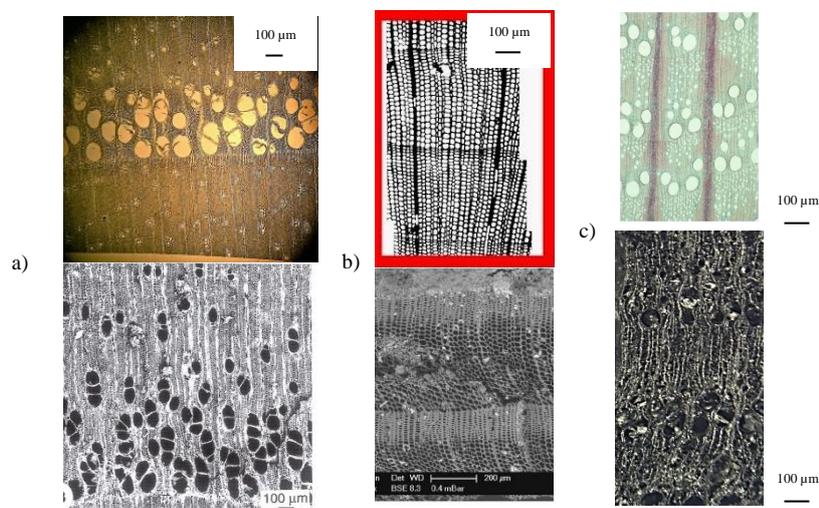


Figure I-33- Coupe transversale de bois de différentes espèces et leur équivalent carbonisé.
a. *Fraxinus* fc, (Flickr image ; Chabal et al., 1999).
c. *Pinus sylvestris* L. (Gerrits, 2008 ; Henry et Théry-Parisot, 2014).
e. *Quercus* fc, (Flickr image ; photographie personnelle).

La reconnaissance des taxons n'est qu'une première étape qui permet, par exemple dans le cas de l'étude des charbons issus de foyers domestiques, d'appréhender la gestion des ressources et des aires d'approvisionnement et, par conséquent, d'accéder à la composition des boisements exploités (Salisbury et Jane, 1940 ; Godwin et Tansley, 1941).

Les charbons de bois

Ils constituent le produit de carbonisation incomplète du bois et sont de couleur sombre. Par exemple, dans le cadre d'une carbonisation de morceaux de chêne, il a été montré des modifications externes de l'échantillon ((Kwon et al., 2009) ; Figure I-34) dont la couleur passe du brun clair au noir lors de l'augmentation de la température de carbonisation, accompagné d'un retrait du bois de plus en plus intense (Braadbaart and Poole, 2008; Kwon et al., 2009).



Figure I-34- Changement de couleur de blocs de chêne carbonisés sous atmosphère inerte à plusieurs températures (Kwon et al., 2009).

L'identification des taxons

L'identification des taxons passe par l'étude, au microscope optique à réflexion, des éléments anatomiques du bois selon les trois plans du bois : transversal, longitudinal radial et longitudinal tangentiel (Figure I-5a). Cette étude est basée sur l'utilisation d'atlas xylogiques et de collections de références de bois modernes carbonisés. Suivant l'essence et l'état de conservation du charbon, l'identification peut aller jusqu'à l'espèce. Pour d'autres essences, notamment les chênes caducifoliés d'Europe tempérée il est impossible, uniquement sur la

base de l'anatomie du bois, de différencier un charbon provenant d'un chêne pédonculé *Quercus robur*, d'un chêne sessile *Quercus petraea* ou d'un chêne pubescent *Quercus pubescens*. De ce fait, ces espèces sont regroupées au sein du taxon *Quercus* f.c (f.c = feuillage caduc) (Cambini, 1967; Schweingruber, 1990).

Le prélèvement

Avant toute interprétation, l'identification de la fonction du bois dont sont issus les charbons (bois de chauffage, bois d'œuvre, etc.) est primordiale et repose sur la caractérisation du contexte archéologique et des objets qui leur sont associés (présence de forges, de fours, de remblais avec fosse ou encore de dépôts de charbons de bois disséminés dans les couches d'occupation en présence de divers déchets d'origine domestique, Chabal et al., 1999 ; Figure I-35). Les charbons peuvent constituer des dépôts primaires, c'est-à-dire être en place suite à l'activité qui les a produits, ou des dépôts secondaires c'est-à-dire déplacés, par exemple dans un remblai de fosse servant de dépotoir. C'est seulement une fois la fonction du bois connue que l'anthracologue peut interpréter les essences et leurs proportions.

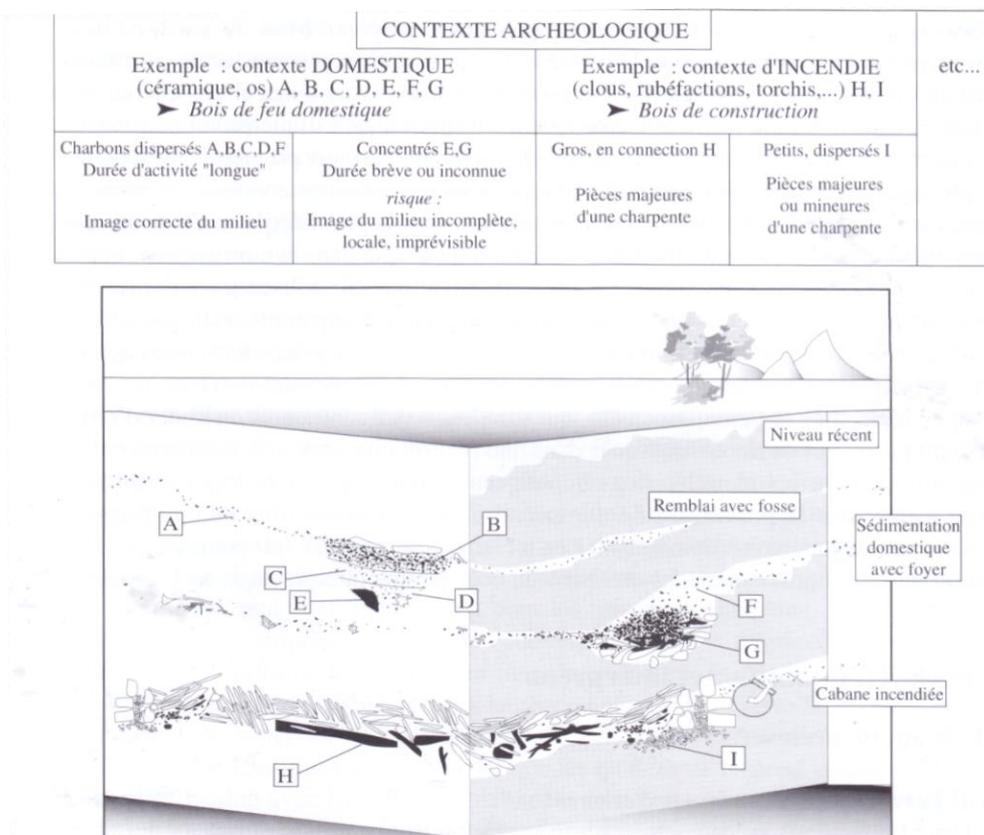


Figure I-35- Schéma d'évaluation des différents dépôts possibles (Chabal et al., 1999).

Il est également important de considérer la durée des dépôts de manière à éviter les informations provenant potentiellement d'événements aléatoires, et ainsi distinguer un choix délibéré dans les modes de gestion. De ce fait, il est nécessaire, autant que possible, de ne considérer que les charbons de bois représentatifs d'une certaine durée d'activité, d'au moins quelques dizaines d'années (Chabal, 1991). Quatre principales possibilités de dépôt existent :

- Par exemple, d'après Chabal et al. (1999), dans le cadre de dépôts de charbons concentrés dans un ou plusieurs foyers, ils risquent de ne représenter qu'une « image » de la dernière combustion, figée par la sédimentation, ne révélant qu'une à quelques essences seulement.
- Inversement, les dépôts de charbons de bois dispersés dans les sols d'occupation, et donc représentatifs de la durée d'occupation, permettent de prendre en compte une durée d'activité plus importante (Chabal et al., 1999). Dans ce cadre, l'anthraco-analyse révèle le plus souvent un grand nombre d'essences. Ces dépôts sont donc représentatifs de l'ensemble des boisements exploités et les listes de taxons peuvent être interprétées en termes de composition des boisements passés. Ils permettent, en outre, d'étudier des comportements de collecte constants tels que le choix des bûches et l'aire d'approvisionnement en bois. Néanmoins, les charbons dispersés nécessitent un important effort d'échantillonnage.
- Concernant les autres activités productrices de combustible, notamment artisanales, comme la forge ou les fours à pain ou à poterie, les charbons y sont souvent retrouvés en dépôts concentrés (Chabal, 1997; Heinz, 1988).
- Enfin, un niveau stratigraphique de destruction suite à un incendie montre une image aussi brève que celle d'un dépôt concentré mais renseigne sur l'architecture, le mobilier et l'agencement intérieur des maisons (Chabal et al., 1999).

L'échantillonnage repose ainsi sur 3 critères (Chabal et al., 1999) :

- la fonction du bois et la durée d'activité ;
- une datation précise des niveaux, avec des dépôts les moins perturbés possibles ;
- un nombre suffisant de fragments de charbons.

Les charbons de bois dispersés dans les niveaux d'occupation, qui sont ceux pouvant servir à des reconstructions paléo-environnementale et des modes de gestions sylvicole passés, sont prélevés avec leurs sédiments. Les sédiments sont ensuite tamisés à une maille de 2 à 4 mm avec de l'eau, au jet ou par flottation (séparés des charbons du sédiment par différence de densité) afin de limiter la fragmentation, puis séchés à l'air libre.

Présentation des résultats

Les fragments de charbons de bois sont identifiés taxonomiquement puis comptés. On obtient ainsi une liste de taxons et leur nombre d'apparition permettant le calcul de distribution de fréquences, sous la forme de pourcentages au sein d'un spectre anthracologique. La prise en compte des fragments selon la chrono-stratigraphie permet d'établir des diagrammes anthracologiques (Figure I-36).

Cette mise en forme des données permet de visualiser conjointement les proportions relatives des taxons et leurs variations dans le temps (Chabal, 1997). Par exemple, sur le diagramme anthracologique du site Néolithique de Chalain station 4 dans le Jura Figure I-36, la proportion de chêne caducifolié diminue au cours du temps alors que celle du frêne augmente, accompagnée de la présence de noisetier, cette dynamique étant interprétée comme une ouverture du milieu (Dufraisse, 2002).

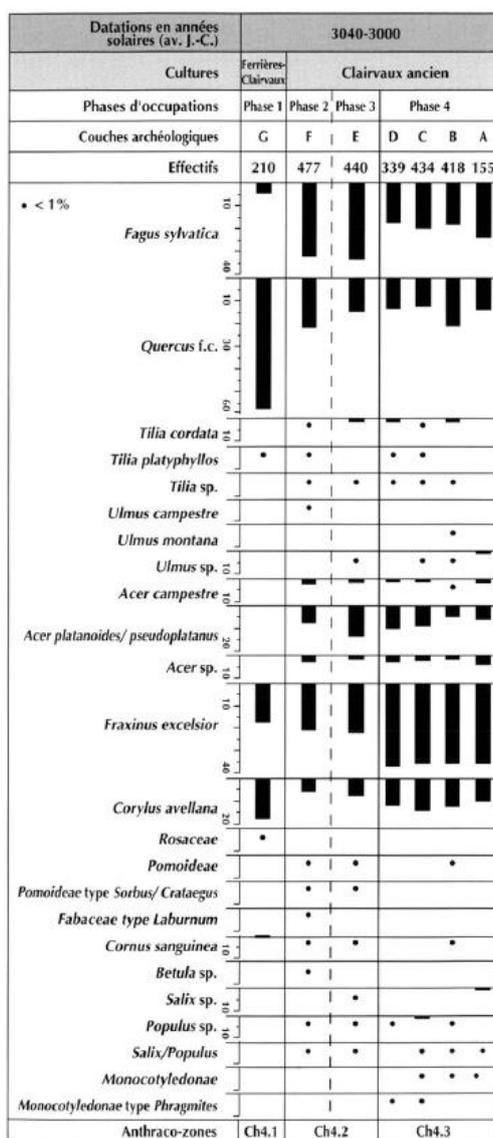


Figure I-36- Diagramme anthracologique de Chalain 4 (Site Néolithique, Jura France) (Dufraisse, 2002).

Interprétations paléo-écologiques

Il est important de garder à l'esprit que la quantité de charbon retrouvée de telle ou telle essence n'est pas nécessairement représentative de la quantité de bois de cette essence aussi bien mise au feu que présente au sein du boisement (Théry-Parisot et al., 2010). En effet, lors de la combustion, la perte par formation de cendres est importante et difficile à évaluer, on ne peut donc pas remonter précisément à la quantité de telle ou telle essence.

Les spectres des fréquences peuvent néanmoins être interprétés en termes de dynamique de végétation et d'écologie des boisements (type de sol, hydrologie, structure des boisements et relations entre essences et individu). L'anthracologie utilise pour ces interprétations l'auto-écologie et la synécologie des espèces actuelles qui servent de référentiel. Cependant, toute variation relative entre différentes essences dans les spectres anthracologiques peut aussi être une conséquence d'un changement dans les modes de gestion. Par exemple, la variation relative de fréquence entre certaines espèces peut indiquer des coupes de bois répétées pour le Chêne vert et le Chêne blanc, ou bien des incendies pour l'augmentation des fréquences de Cistes ou de Pins, ces espèces étant favorisées par le feu (Chabal, 1994).

Les limites de l'anthracologie

- L'anthracologie ne permet pas d'estimer le taux de boisement (rapport entre espaces boisés et espaces nus) ;
- L'anthracologie ne permet pas de rendre compte de l'étendue de la végétation ;
- L'anthracologie ne permet pas d'estimer les quantités absolues des différentes essences ;
- L'anthraco-analyse a souvent été limitée à l'identification d'une liste d'essences et de leurs proportions sans que le potentiel d'information intégré dans les cernes du bois (anatomie, croissance) ne soit exploité.

Depuis les années 1990, l'anthracologie s'est enrichie de nouvelles méthodes empruntées aux techniques de l'analyse d'image et aux méthodes de l'analyse quantitative ou morphométrie (Dufraisse, 2002; Marguerie, 1992; Terral and Mengüal, 1999; Théry-Parisot, 2001). Dans cette mouvance, de nouveaux axes méthodologiques se sont développés, notamment la dendro-anthracologie (Deforce and Haneca, 2015; Dufraisse, 2006; Dufraisse et al., n.d.; Heinz, 1983).

La mesure ou la détermination, sur les charbons archéologiques, du rayon de courbure des cernes, de la largeur des cernes ainsi que de la proportion de bois final dans le cerne ou encore de la fréquence des vaisseaux avec thyllés, permet d'avoir accès à des informations concernant les pratiques de collecte du bois telle que le diamètre des bûches ou bien encore les paléo-environnements dans lesquels se sont développés les arbres.

- la détermination des rayons de courbure de cerne, initiée par D. Marguerie en 1992 a permis, d'une part, une estimation du positionnement des charbons par rapport au centre de la moelle et, d'autre part, une estimation des diamètres des bois brûlés (Dufraisse, 2008, 2006, 2002; Dufraisse and Garcia-Martinez, 2011; Martínez and Dufraisse, 2012; Paradis-Grenouillet et al., 2009; Théry-Parisot et al., 2011). Par exemple, Dufraisse (2002) présente une étude détaillée des diamètres des bûches utilisées sur le site de Chalain 4 (dans le Jura, France) et montre, entre autres, que le diamètre des bûches peut varier aussi bien dans le temps qu'en fonction de l'essence récoltée avec des diamètres de chêne exploité en constante augmentation au cours du temps et pouvant aller jusqu'à 25 à 30 cm.

- La mesure des largeurs de cerne sur les charbons archéologiques et leur interprétation en termes de paléoclimat sont soumises à plusieurs précautions. Tout d'abord, le faible nombre de cernes mesurables par charbons (très souvent < 10) implique de fortes restrictions dans les interprétations des relations pouvant être établies entre des paramètres climatiques et les chronologies de croissance. En effet, il est difficile, voire impossible, d'effectuer des synchronisations entre les séries de cernes de croissance. Néanmoins la mesure des largeurs de cerne peut apporter certaines informations. Par exemple, Dufraisse, (2002) montre à partir de la mesure des largeurs de cernes des charbons de chêne de Chalain 4 qu'à la base de la sédimentation, le couvert forestier était probablement fermé et très compétitif avec des cernes de croissances réduits. En outre, Deforce et Haneca (2015) ont révélé, dans le cadre particulier de charbons de sections transversale de bois complètes et à partir de la mesure des largeurs de cernes, que certains arbres ont subi une coupe en taillis.

- La mesure de la proportion de bois final dans le cerne peut également apporter certaines informations. Par exemple, les pratiques de taille semblent impacter les proportions de bois final et/ou de bois initial des cernes d'arbre et cette influence pourraient permettre de retracer ces pratiques à partir des charbons archéologiques (Bernard et al., 2006; Girardclos et al., 2017).

L'étude des thyllés, qui sont conservées lors de la carbonisation, permet par exemple d'estimer la proportion de charbon provenant de l'aubier ou du duramen chez le Chêne (Dufraisse et al., 2017).

I.3.1.c.) L'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques

L'étude du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques s'inscrit dans la continuité de l'utilisation de ce proxy sur les cernes d'arbre à des fins de reconstructions paléo-environnementales. En effet, ces reconstructions sont soumises, dans leur étendue dans le temps, à la longueur des chronologies de cernes disponibles. Cependant, si les arbres peuvent avoir une longévité importante, elle dépasse rarement le millier d'années. De ce fait, pour remonter plus loin dans le passé, l'utilisation de bois fossiles et/ou de charbons archéologiques est apparue comme pertinente.

Les études pionnières de February (1990) puis February et Van der Merwe (1992) et Vernet et al. (1996) ont permis de proposer l'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques à des fins de reconstructions paléo-environnementales et notamment des paléo-précipitations.

Néanmoins, il a été montré, entre autres, par Turney et al. (2006) lors d'expériences, que la carbonisation du bois influence sa composition isotopique. Ceci n'empêche cependant pas l'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques. En effet, basé sur le fait que la carbonisation et la diagénèse n'entraînent pas de modifications significatives du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons, ou que ces modifications ne sont pas limitantes pour les problématiques soulevées (Ascough et al., 2008), plusieurs études paléo-environnementales ont été réalisées (Aguilera et al., 2009; Caracuta et al., 2016; Hall et al., 2008; Masi et al., 2013). Par exemple, Aguilera et al. (2009) reconstituent une carte des paléo-précipitations au Néolithique (3000 av. J.-C.) et de leurs variations dans le nord de l'Espagne à partir du $\delta^{13}\text{C}$ de charbons archéologiques issus de foyers domestiques (Figure I-37).

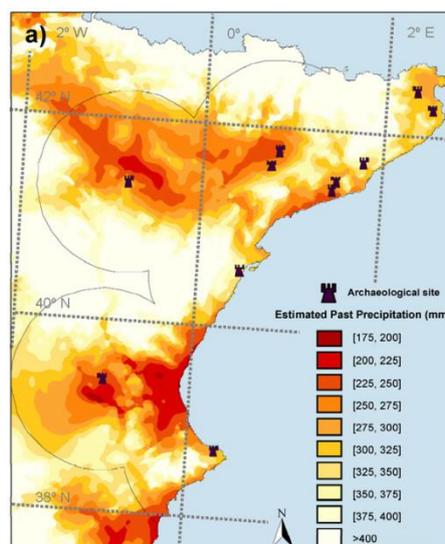


Figure I-37- Carte de reconstruction des précipitations dans le nord de l'Espagne au Néolithique (Aguilera et al., 2009).

Néanmoins, comme montré, entre autres, par Turney et al. (2006) la carbonisation affecte le $\delta^{13}\text{C}$ du bois avec des modifications supérieures à 1‰ et plus généralement sa composition chimique, une attention particulière doit donc y être apportée.

I.3.2.) Effet de la carbonisation sur le bois et son $\delta^{13}\text{C}$

La carbonisation n'est pas neutre sur la composition chimique du bois et provoque une modification de son $\delta^{13}\text{C}$, cette modification semble cependant être très variable.

I.3.2.a.) Effets physico-chimiques

La carbonisation correspond à une transformation chimique, sous l'effet de la chaleur, accompagnée d'un dégagement gazeux et d'une importante perte de masse (70 à 80%) (Braadbaart and Poole, 2008). En fonction de la présence d'oxygène, la carbonisation comprend deux phases qui interviennent toutes deux dans le cadre de charbons provenant de foyers domestiques :

- La pyrolyse, sans O_2 , correspond à la production de produits solides, liquides ou gazeux suite à la transformation d'un échantillon soumis à une augmentation de température dans une atmosphère inerte et donc ne dégageant pas de flammes.

- La combustion, avec O_2 , correspond à une réaction d'oxydation accompagnée de flammes et aboutissant, suivant son degré d'avancement, à du charbon et à des cendres. Les cendres sont constituées d'une partie des minéraux stockés par la plante au cours de sa croissance, et qui ne sont pas transformés en gaz au cours de la combustion (calcium, silice, phosphore, potassium ; Humphries, (1956)).

La production d'un charbon, que ce soit en pyrolyse ou en combustion, et ses différentes étapes, sont nommés en Anglais « *charrification* » ou « *charring effect* » ou « *char formation* ».

Une carbonisation peut être caractérisée selon deux approches :

- l'étude des modifications externes, visibles, que subit l'échantillon et qui ont été détaillées partie I.3.1a.

- l'étude des modifications internes, chimiques, que subit l'échantillon qui sera présentée ci-après.

Une carbonisation entraîne une succession de modifications de la structure chimique par rupture de liaisons chimiques suite à l'apport d'énergie thermique. Ces ruptures concernent de prime abord les liaisons les plus faibles, c'est à dire celles impliquant les atomes d'hydrogène, d'oxygène et d'azote qui sont alors évacués dans les gaz chauds issus de la carbonisation (Bird and Ascough, 2012). Lors de la carbonisation, on assiste à la formation progressive de cycles aromatiques dans la matière organique résiduelle (Knicker, 2007) et cette aromaticité augmente avec la température de carbonisation (Ascough et al., 2008; Wiedemeier et al.,

2015). Les cycles aromatiques formés s'ordonnent progressivement en feuillets qui s'agrandissent et se superposent (Rouzaud et al., 2015). Cette structuration de plus en plus ordonnée des cycles aromatiques confère une cristallinité de plus en plus importante au charbon (Bird and Ascough, 2012). Cependant, cette cristallinité des charbons n'atteint jamais le stade du graphite, qui nécessite l'intervention de la pression et il s'agit de « graphitisation » (Delarue et al., 2016; Oberlin, 1984).

Les changements internes suivent une cascade d'étapes correspondant aux différents paliers de dégradation thermique des constituants du bois (Braadbaart and Poole, 2008; Dorez et al., 2014; Rousset et al., 2006). De façon simplifiée il est possible de découper ces étapes en 4 principaux paliers en fonction de la température (Braadbaart and Poole, 2008; Chabal et al., 1999; Rousset et al., 2006; Scott, 2010), Figure I-39 :

1) Entre 100 et 220°C, la déshydratation est majoritaire. Ce palier de température se situe à 170°C en conditions de combustion.

2) A partir de 220°C et jusqu'à 280°C, la majorité des hémicelluloses sont dégradées thermiquement en de multiples composés (méthanol, méthane, furfural et anhydrosucre). La cellulose forme de l'anhydrocellulose par déshydratation. Ces modifications s'accompagnent d'une augmentation significative de la teneur en carbone des échantillons qui atteint 60% de carbone en pyrolyse. En combustion, on retrouve ce palier de dégradation entre 170 et 280°C, il s'agit de la torréfaction. Si la carbonisation s'arrête à la fin de cette phase, le bois prend un couleur brun foncé, entre le bois et le charbon.

3) Au-dessus de 280°C, l'anhydrocellulose est dégradée thermiquement avec, à partir de 340°C, une disparition des polysaccharides constitutifs de la cellulose dont une partie des chaînes carbonées se restructurent progressivement en cycles aromatiques. La quantité de carbone continue d'augmenter significativement avec des teneurs atteignant 70%. La dégradation plus tardive de la lignine par rapport à la cellulose et aux hémicellulose semble provenir de son caractère aromatique (Greil et al., 1998). Par exemple, Gani et Naruse (2007) ont montré que la cellulose se dégrade beaucoup plus rapidement et à plus faible température que la lignine (Figure I-38).

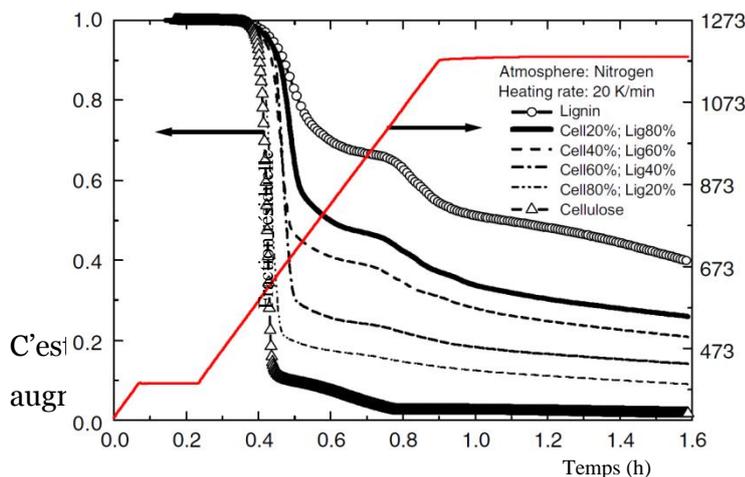


Figure I-38- Variation de la proportion de lignines et de cellulose durant une pyrolyse de bois (Gani et Naruse, 2007).

En combustion, à partir de 280°C, l'inflammation des gaz dégagés (CO₂, H₂O, NO_x ...) se produit (ignition), accompagnée également de la dégradation de la cellulose, ainsi qu'une augmentation de l'aromaticité du produit carboné. Lors d'une combustion, la carbonisation n'est pas homogène et, à partir de 280°C, des zones micrométriques de l'échantillon basculent en pyrolyse par manque d'O₂.

4) A partir de 400°C, les lignines commencent à se dégrader (Rousset et al., 2006) et forment entre autres des hydrocarbures aromatiques. Certaines unités de bases de la lignine telles que des unités guaiacyl et syringil sont également libérées (Brebou and Vasile, 2010). Cependant, Braadbaart et Poole (2008) indiquent la présence de produits de dégradation de la lignine des 310°C lors d'expériences faites sur le chêne (*Quercus robur*). A la fin de cette phase, il n'y a presque uniquement la présence de cycles aromatiques (Shafizadeh and Sekiguchi, 1984) et le taux de carbone augmente pour atteindre, vers 600°C, un plateau à 90-95%. Tous les composés du bois sont presque intégralement dégradés. En combustion, c'est pendant cette phase, à partir de 500°C, que se produit la calcination, c'est-à-dire la production de charbon si l'O₂ n'est plus disponible et que la réaction s'arrête.

A la fin du processus, la pyrolyse conduit à la formation d'un charbon qui est presque exclusivement composé de carbone, et la combustion, si elle est totale, conduit à des cendres.

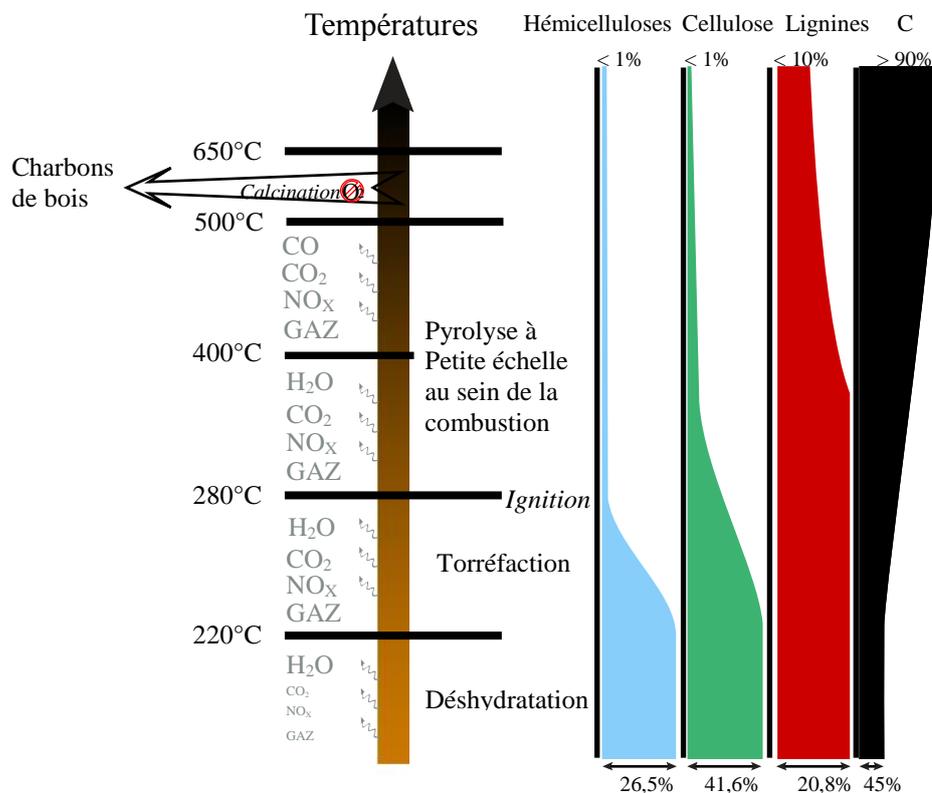


Figure I-39- Modifications du bois au cours de la carbonisation. Les quantités sont données en rapport à la matière organique totale chez le chêne *Quercus* f.c. (Franck Baton)

Toutefois, lors d'une carbonisation en régime de combustion en foyer ouvert, l'hétérogénéité du foyer implique plusieurs régimes :

- L'existence de pyrolyses locales sur certaines des parties du foyer dépourvues d'oxygène.

- L'existence de « smoldering » correspondant à la formation de braises suite à la disparition des flammes à certains endroits où l'oxygène est alors directement en contact avec le charbon incandescent. Ce phénomène conduit à la production de cendres et de charbons (Ohlemiller, 1986; Shafizadeh and Sekiguchi, 1984) et est utilisé dans les forges pour atteindre de très hautes températures.

Il n'a cependant pas été démontré que ces différents sous-régimes d'une combustion en foyer ouvert pouvaient avoir un impact sur l'organisation des paliers de dégradation des constituants du bois.

Les charbons archéologiques sont caractérisés par des teneurs en carbone comprises entre 55 et 90%. Or, la teneur en carbone d'un échantillon augmente avec la température de carbonisation. De ce fait, l'utilisation de la teneur en carbone des charbons archéologiques a été utilisée par certains auteurs pour estimer leur température de carbonisation (Aguilera et al., 2009). Cependant, cela ne peut se faire que pour des températures inférieures à 600°C, températures auxquelles le taux de carbone atteint un plateau, alors que d'après Théry-Parisot et al. (2008), les températures maximales atteintes lors de carbonisations expérimentales en foyer ouvert, et donc dans des conditions vraisemblablement similaires à celles régnant dans les foyers domestiques, sont comprises entre 780 et 910°C. En outre, Théry-Parisot et al. (2008) avaient placés 12 thermocouples au sein des foyers expérimentaux dont aucun n'a enregistré les mêmes températures, indiquant par là une grande variabilité des conditions de carbonisation au sein d'un foyer.

I.3.2.b.) Effet du feu sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois

Plusieurs études ont porté sur les variations du $\delta^{13}\text{C}$ des plantes ou de certains de leurs organes (graine, bois, feuilles) suite à leur carbonisation (Ballentine et al., 1998; Bird and Ascough, 2012; Czimeczik et al., 2002; Ferrio et al., 2006; Hall et al., 2008; Leavitt et al., 1982; Pyle et al., 2015; Turekian et al., 1998; Turney et al., 2006). Il ressort que la carbonisation influence le $\delta^{13}\text{C}$ du bois de façon non négligeable. La modification du $\delta^{13}\text{C}$ des plantes au cours de la carbonisation reflète la différence de dégradation thermique entre les lignines et la cellulose (Czimeczik et al., 2002; Turney et al., 2006). La cellulose se dégrade à plus faible température et plus rapidement que les lignines. Or, les lignines ont un $\delta^{13}\text{C}$ plus faible que la cellulose. Par conséquent, le $\delta^{13}\text{C}$ du bois tend vers celle des lignines lors de la carbonisation et, de ce fait, présente un $\delta^{13}\text{C}$ qui diminue. En outre, il est possible que des fractionnements isotopiques aient lieu durant la carbonisation de par le fait que les liaisons ^{12}C - ^{12}C sont plus

faibles que les liaisons ^{13}C - ^{13}C et auront donc tendance à être détruites préférentiellement lors de la carbonisation (Turney et al., 2006).

Cependant, l'ensemble des études montrent des résultats divers et parfois contradictoires, principalement dus à des conditions expérimentales variées (Bird and Ascough, 2012). En effet, les températures utilisées, le régime de carbonisation (pyrolyse ou combustion), l'espèce et le climat ainsi que la forme des échantillons étudiés sont autant de facteurs pouvant influencer l'impact de la carbonisation sur le $\delta^{13}\text{C}$ des plantes (Ascough et al., 2008; Bird and Ascough, 2012).

Afin de rendre compte au mieux de cette variabilité un tableau récapitulatif des différentes études est proposé avec l'effet de la carbonisation sur le $\delta^{13}\text{C}$ exprimé sous la forme du $\Delta_{\text{carbonisation}} = \delta^{13}\text{C}$ avant carbonisation – $\delta^{13}\text{C}$ après carbonisation (Tableau 1.3-1 et figure I-40 Complétées d'après (Delorme, 2014)).

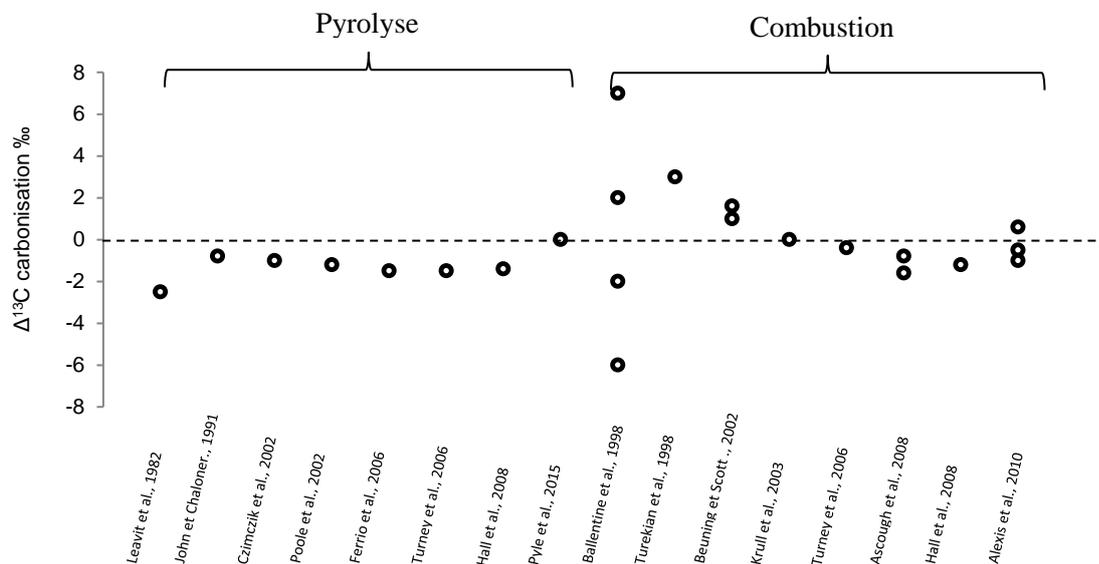


Figure I-40- Synthèse non exhaustive de la littérature sur le $\Delta_{\text{carbonisation}}$.

Par exemple, Leavitt et al. (1982) ainsi que Turney et al. (2006) montrent une diminution du $\delta^{13}\text{C}$ au cours de la carbonisation pouvant atteindre entre -1,5‰ et -2,5‰ pour des carbonisations en pyrolyse. Leavitt et al. (1982) mesurent le $\delta^{13}\text{C}$ d'orangers et de genévriers avant et après carbonisation en combustion et ne trouvent aucune différence dans le cas de l'oranger alors qu'il y a une diminution de -0,3‰ dans le cas du genévrier. Dans un essai similaire d'expérimentation de carbonisation en combustion simulant les conditions d'un feu naturel, Turney et al. (2006) rapportent une diminution de -0,4‰ pour du chêne. Turekian et al. (1998) indiquent au contraire que, pour les plantes en C_3 , la carbonisation en pyrolyse ou en combustion n'implique pas de fractionnement alors que celle des C_4 implique une augmentation d'environ 3‰. Ces résultats ont été remis en cause par Ballentine et al. (1998)

pour qui la combustion de plantes en C₄ entraîne une diminution du δ¹³C allant jusqu'à -6‰ alors que celle des plantes en C₃ entraîne une augmentation allant jusqu'à 7‰.

La température a également un effet sur le δ¹³C du bois. Par exemple, Turney et al. (2006) et Ferrio et al. (2006) montrent qu'une augmentation de la température de carbonisation provoque une baisse graduelle du δ¹³C allant jusqu'à 1,5‰ chez le chêne et semblant tendre vers un plateau au-delà de 600°C (Figure I-41). Cette baisse du δ¹³C s'accompagne d'une augmentation de la teneur en carbone des échantillons de 45% à 85%.

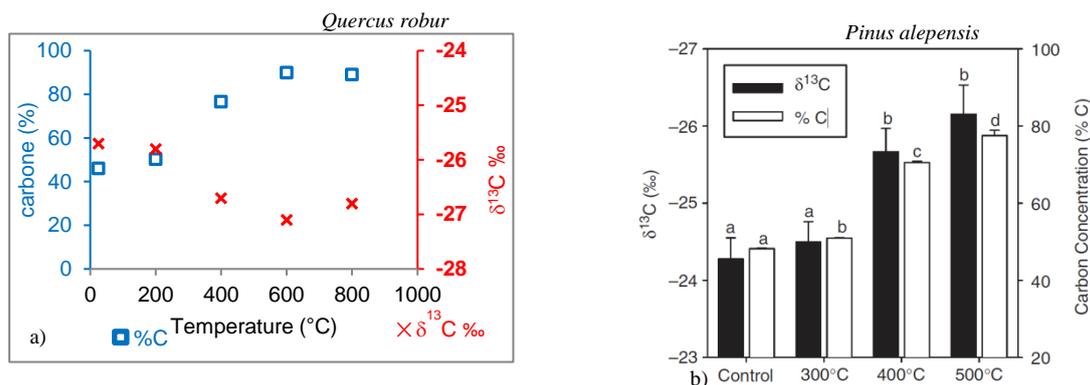


Figure I-41- Variation du δ¹³C et du %C lors de carbonisation sans oxygène à différentes températures.
a) (Données mises en forme à partir de Turney et al., 2006).
b) (Ferrio et al., 2006).

L'effet du feu sur le δ¹³C semble donc très variable aussi bien du fait de la température que des conditions de carbonisation. En outre, l'ensemble de ces études n'a pas été réalisé dans des conditions proches de celles régnant dans les foyers domestiques oxygénés. Il nous a donc semblé, afin de mieux contraindre l'utilisation du δ¹³C des charbons archéologiques, nécessaire d'étudier les effets de la carbonisation dans des conditions les plus proches possibles de celles des foyers domestiques, tout en conservant le maximum de reproductibilité possible.

L'étude des charbons de bois archéologiques, moyennant une méthodologie d'échantillonnage rigoureuse, accompagnée d'un traitement des données approprié, permet de reconstituer la composition et les changements des boisements passés, interprétable en termes de pratiques forestières et de changements climatiques. Couplé à la dendro-anthracologie et à l'étude des isotopes stables, l'anthraco-analyse peut potentiellement permettre de reconstituer les signaux anthropiques et climatiques.

Tableau I-1- Synthèse non exhaustive de la littérature sur l'impact de la carbonisation sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois.

Auteurs	Essence	Régime de carbonisation	Conditions de carbonisation	Effets sur le $\delta^{13}\text{C}$	Effet sur la teneur en carbone	Effet sur la masse de l'échantillon
Leavitt et al., 1982	<i>Juniperus monosperma</i> <i>Abies concolor</i>	Echantillons broyés et carbonisés en pyrolyse	Températures : de 200 à 700°C. Durée 35min	Diminution de 2,5‰	Augmentation du taux de carbone d'environ 20%	Perte de masse
		Echantillons brûlés dans un feu de cheminée		Pas d'effet significatif		
John et Chaloner., 1991	<i>Pinus sylvestris</i>	Echantillons broyés et carbonisés en pyrolyse	Température : 180 à 600°C. Durée entre 20 et 55min	Diminution de 0,8‰		
Czimczik et al., 2002	<i>Pinus sylvestris</i> <i>Betula pendula</i>	Echantillons broyés et carbonisés en pyrolyse	Températures entre 60 et 1000°C	Diminution d'environ 1‰	Augmentation de 32%	Perte entre 7% et 84%
Poole et al., 2002	<i>Pisum sativum</i>	Echantillons carbonisés en pyrolyse	Températures entre 130 et 700°C. Durée 1h	Diminution de 1,2‰	Augmentation de 40%	
Ferrio et al., 2006	<i>Pinus alepensis</i>	Carbonisation de morceaux de bois en pyrolyse	Températures entre 300 et 500°C Durée entre 25 et 35min	Diminution de 1,5‰	Augmentation d'environ 40%	
Turney et al., 2006	<i>Eucalyptus</i> sp <i>Quercus robur</i> <i>Pinus radiata</i>	Echantillons broyés et carbonisés en pyrolyse	Températures entre 200 et 800°C Durée entre 30 et 240 min	Diminution de 1,5‰	Augmentation d'environ 30%	
		Echantillons broyés et carbonisé en combustion	Température de 350°C	Diminution de 0,4‰		

Auteurs	Essence	Régime de carbonisation	Conditions de carbonisation	Effets sur le $\delta^{13}\text{C}$	Effet sur la teneur en carbone	Effet sur la masse de l'échantillon
Hall et al., 2008	<i>Podocarpus</i>	Disque de bois carbonisé en pyrolyse	Température 450°C Durée 2 h	Diminution de -1,4‰		
		Disque de bois carbonisé en combustion dans un foyer ouvert	Durée entre 5 et 15min suivant la taille de l'échantillon	Diminution de -1,2‰		
Pyle et al., 2015	<i>Malus domestica</i> <i>Prosopis glandulosa</i> <i>Xanthium strumarium</i> <i>Zea mays</i>	Echantillons broyés et carbonisés en pyrolyse	Températures entre 250 et 600°C. Durée de 1 à 5 h	Pas de différences significatives	Augmentation d'environ 25% avant une diminution de quelques % pour les plantes ligneuses mais plus importante pour les herbacées	Perte de masse de 50 à 60%
Mc Parland et al., 2007	<i>Quercus</i> sp	Morceau de bois carbonisé en pyrolyse	Température de 300°C à 1100°C	Non déterminé	Non déterminé	Perte de masse de plus de 80%
Ballentine et al., 1998	<i>Cenchrus ciliaris</i> <i>Antephora pubescence</i> <i>Saccharum officinarum.</i> <i>Eucalyptus</i> sp	Echantillons carbonisés en combustion. Analyse du $\delta^{13}\text{C}$ des acides gras présents dans les gaz issus de la combustion.	Température entre 150°C et 550°C. Durée 1h	Diminution des acides gras entre 2‰ et 6‰ pour les plantes en C ₄ . Augmentation entre 2‰ et 7‰ pour les plantes en C ₃ .		

Auteurs	Essence	Régime de carbonisation	Conditions de carbonisation	Effets sur le $\delta^{13}\text{C}$	Effet sur la teneur en carbone	Effet sur la masse de l'échantillon
Turekian et al., 1998	Herbacées en C_4 <i>Eucalyptus</i> sp. (C_3)	Broyés et carbonisés en combustion sous une flamme.	Températures entre 550 et 600°C. Durée 2h	Augmentation de 3‰ (C_4). Pas d'effet (C_3)		
		Broyés et carbonisés en combustion sur des braises.	Température de 200°C	Augmentation de 3‰ (C_4). Pas d'effet (C_3)		
Beuning et Scott., 2002	Herbacées en C_4 et C_3	Combustion sous une flamme		Augmentation entre 1 et 1,6‰	Diminution de 30% à cause d'une grande proportion de cendre	
Krull et al., 2003	Aucaluptus sp Acacia	Morceaux de bois carbonisés en combustion sur des braises dans un four	Températures entre 250 et 860°C. Durée 1 h	Pas d'effet significatif	Augmentation de 14%	
		Carbonisation en combustion dans un foyer ouvert		Pas d'effet significatif	Variations importantes	
Ascough et al., 2008	<i>Pinus sylvestris</i> <i>Rhizophora apiculata</i>	Echantillon broyé et carbonisé dans un four avec 2% d' O_2	Température entre 300 et 600°C. Durée entre 60 et 120 min	Diminution entre 0,8 et 1,6‰	Augmentation d'environ 35%	Perte de masse d'environ 80%
Alexis et al., 2010	Litière de forêt	Combustion en incendie naturel	Températures entre 370 et 760°C	Diminution entre 0,6‰ et 1‰	Augmentation d'environ 30%	

Conclusion

Au sein de ce premier chapitre vous a été présenté un état succinct des connaissances sur les variations de croissance et du $\delta^{13}\text{C}$ des végétaux en C_3 en lien avec celles du climat. L'utilisation des charbons issus de foyers domestiques retrouvés en contexte archéologique ainsi que l'utilisation de leur $\delta^{13}\text{C}$ apparaissent comme des outils prometteurs dans l'étude des variations environnementales, climatiques et de gestion du couvert forestier par les sociétés passées.

ChapitreII. Matériels et méthodes

Introduction

Ce chapitre vise à permettre aux lecteurs de prendre connaissance des différentes expériences réalisées et des différentes méthodes employées. Pour ce faire, il s'articule autour de trois principales parties. Dans la première partie sont présentés l'arbre et le système de carbonisation utilisés pour effectuer les comparaisons entre le $\delta^{13}\text{C}$ du bois avant et après sa carbonisation, dans des conditions les plus proches possibles d'un foyer domestique. Dans la deuxième partie sont présentées, les caractéristiques du site archéologique et celles des charbons échantillonnés, afin de tester l'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ à l'échelle interannuelle et saisonnière pour des reconstructions climatiques. Dans la troisième, l'ensemble des méthodes utilisées au cours des différents travaux est exposé.

II.1.) Référentiel actuel et carbonisation expérimentale

Les études du $\delta^{13}\text{C}$ avant et après carbonisation ont été menées en utilisant du bois de chêne (qui est un arbre dominant et une essence fréquente dans le registre anthracologique) et un insert instrumenté, permettant de se rapprocher au mieux des conditions régnant dans un foyer domestique tout en conservant une certaine reproductibilité.

II.1.1.) Référentiel actuel : site d'étude

Les carbonisations ont été menées sur des rondelles de bois découpées dans un chêne (*Quercus petraea*) d'une soixantaine d'années provenant du Centre-Ouest de la France.

II.1.1.a) Situation climatique

Le site d'échantillonnage est situé dans la commune de Saint Pierre de Maillé (86260 Vienne) au niveau du lieu-dit des Cagouillères, 20 km à l'Est de Poitiers. Il ne dispose pas de station météorologique, c'est donc celle de Poitiers (station 86027001) qui a été utilisée pour les données climatiques.

Le site de prélèvement est caractérisé par un climat océanique dégradé à océanique avec une moyenne des précipitations annuelles de 685 mm, des températures moyennes annuelles de 11,4°C, une humidité moyenne annuelle de 79,2 % et enfin un ensoleillement moyen par mois de 9693 min (Figure II-42).

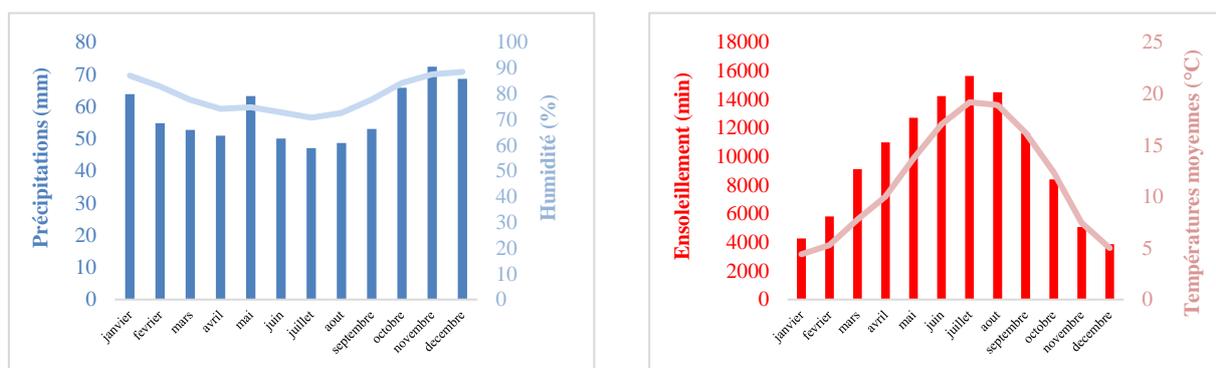


Figure II-42- Diagramme précipitations/humidité moyenne, moyennées sur les soixante dernières années. b) Diagramme ensoleillement/températures moyennes, moyennées sur les soixante dernières années.

Ces variables climatiques sont pas indépendantes les unes des autres (Figure II-43). Lors de leur utilisation pour les reconstructions climatiques à partir des largeurs de cerne et du $\delta^{13}\text{C}$ il donc fallu utiliser des corrélations partielles pour l'ensoleillement, les températures et l'humidité relative.

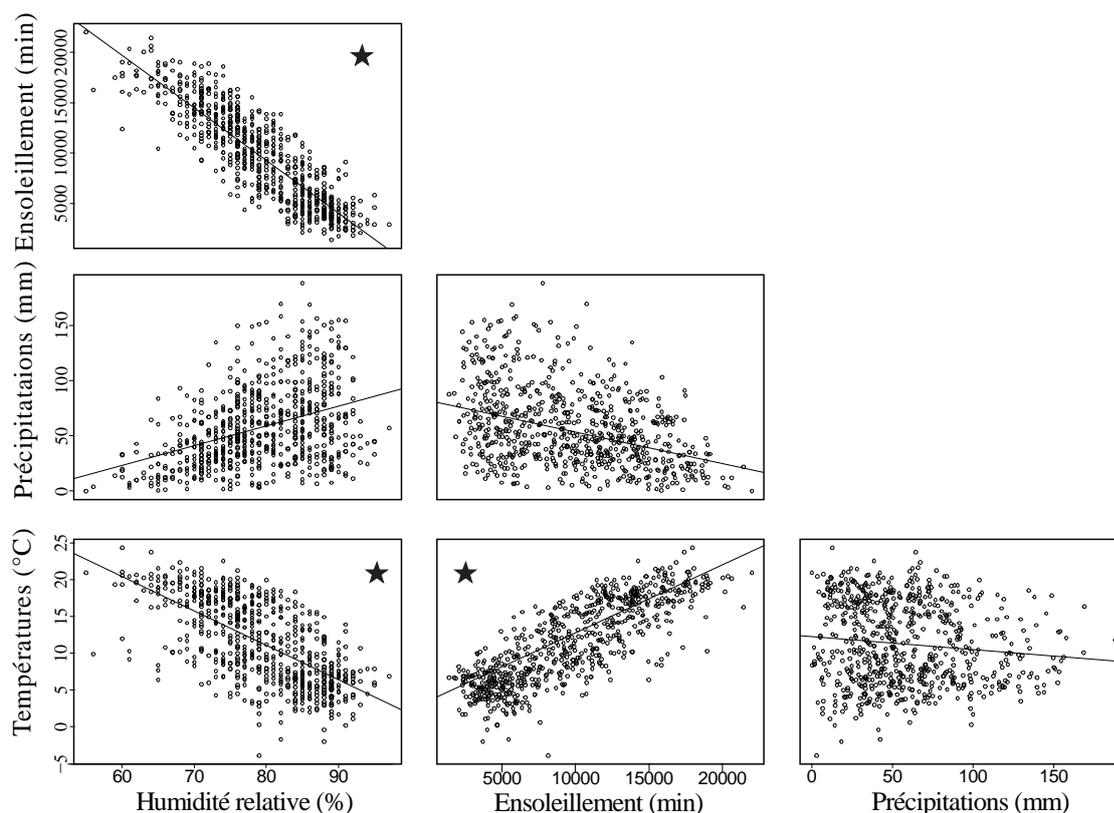


Figure II-43- Matrice de nuages de points représentant les liens entre les différentes variables climatiques prises en compte. L'étoile noire signifie que les deux variables sont significativement corrélées ($\alpha=5\%$).

II.1.1.b) L'arbre de référence

La parcelle échantillonnée est un ancien taillis en voie de conversion vers une futaie suite à son abandon il y a une soixantaine d'années. Sur cette parcelle, 4 chênes dominants (*Quercus petraea*), nommés A, B, C, D, ont été abattus en janvier 2009 (figure II-44b). Ils ont ensuite été découpés en bûches puis stockés sur place, sous abri, pendant 2 ans, pour enfin être ramenés au laboratoire et être utilisés au besoin sans séchage artificiel. Certaines des bûches ont servi aux carbonisations expérimentales.

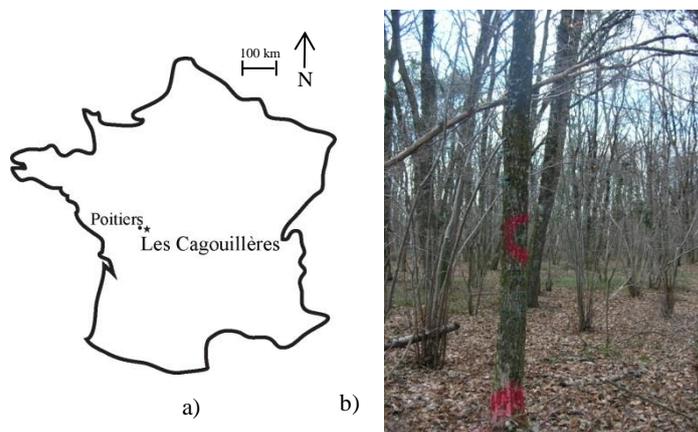


Figure II-44- a) Situation des Cagouillères en France. b) L'arbre C avant son abattage.

Dans une des bûches, une rondelle R a été découpée de façon à ce qu'elle se situe à 1,30 m de hauteur par rapport au sol, hauteur standard en dendrochronologie. La rondelle R de l'arbre C ne présentait pas de bois de tension. Cette rondelle mesure 14 cm de diamètre, 1,5 cm d'épaisseur et présente 61 cernes datés de 1948 à 2008. Une rondelle miroir M, de même épaisseur, a été découpée juste en dessous.

Ces deux rondelles ont ensuite été découpées en plusieurs secteurs (B1, B2, B3, B4, B5 pour la rondelle R et A, A2, A3 pour la rondelle M) à l'aide d'une scie à ruban qui évite une chauffe importante de l'échantillon. Ces secteurs ont été par la suite utilisés afin d'effectuer des prélèvements cerne à cerne et des analyses $\delta^{13}\text{C}$ avant et après carbonisation (Figure II-45)

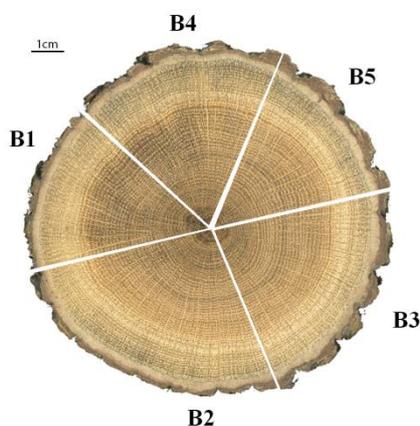


Figure II-45- Rondelle d'étude R découpée en 5 secteurs

II.1.2.) Référentiel actuel : Les carbonisations

II.1.2.a) Un insert instrumenté

Deux carbonisations ont été réalisées : une en 2014 (Delorme, 2014), la seconde en 2015, toutes deux au CSTB (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment) à Champs-sur-Marne (Marne la vallée).

Ces carbonisations ont été réalisées dans un insert fermé instrumenté dont l'arrivée d'air est contrôlée. Cet insert a pour dimensions h-450 x l-750 x p-350 mm. Le foyer est alimenté en air par un conduit de 100 mm de diamètre muni d'un diaphragme (Figure II-46). Un piquage en amont et en aval du diaphragme relié à un micro-manomètre permet de mesurer les variations de pression (ΔP en Pa) pour le calcul du débit volumique de l'air de combustion (Q_{vt} en L/s). Les fumées sont extraites par une cheminée de 300 mm de diamètre.



Figure II-46- Système de carbonisation expérimental installé au CSTB.

Dans cet insert, deux thermocouples ont été placés dans les angles supérieurs droit et gauche afin de suivre en continu la température de l'air du foyer. D'autres thermocouples ont été disposés au sein du foyer contre les échantillons afin de pouvoir suivre précisément les variations de températures tout au long de la carbonisation (Figure II-47). En outre, un prélèvement des gaz est effectué au niveau de la cheminée, 400 mm après la sortie de l'insert afin de suivre les variations des teneurs en O_2 , CO_2 et CO du foyer.



Figure II-47- Organisation interne de l'insert lors de la deuxième carbonisation.

Différentes parties de la rondelle R ont été utilisées durant les deux carbonisations. Les buches utilisées pour les alimenter proviennent également toutes de l'arbre C. L'organisation

des deux carbonisations (nommées respectivement n°1 et n°2) est synthétisée Figure II-48, II-49 et tableau II-2 :

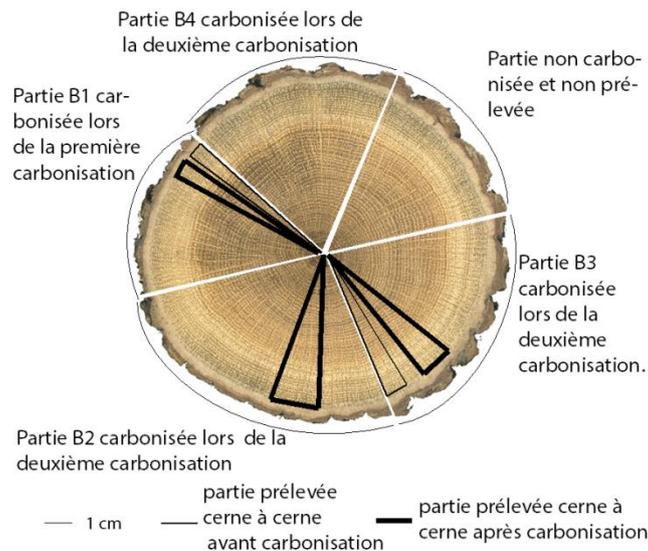


Figure II-48- Utilisation des différents secteurs de la rondelle R

	Forme du foyer	Mise en place des échantillons	Durée des carbonisations	Températures	Thermocouples
Carbonisation n°1	Bûches horizontales	Pendant le feu	10 min	570 à 680°C	Foyer et externe échantillon
Carbonisation n°2	Bûches en pyramide	Avant l'allumage	19 min	600 à 800°C	Foyer, externe et interne échantillon

Tableau II-2- Tableau récapitulatif des deux carbonisations.

II.1.2.b) Première carbonisation

La première carbonisation a été effectuée en prenant comme échantillons B1 de la rondelle R, et A, A2 et A3 de la rondelle M qui ont été carbonisés simultanément. Ces échantillons étaient placés individuellement dans des sacs grillagés en aluminium, d'une maille de 5 mm, pour permettre leur récupération après carbonisation (Figure II-49b). Lors de cette carbonisation, les bûches provenaient du même arbre, avaient un diamètre d'environ 10 cm et étaient disposées horizontalement (Figure II-49a).

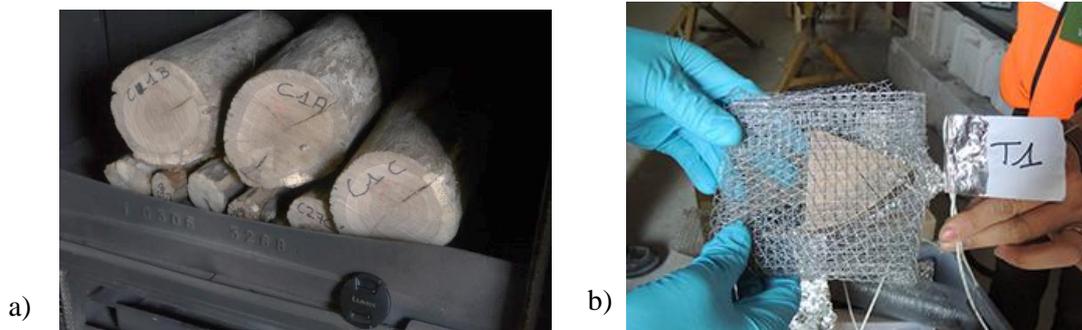


Figure II-49- a) disposition des bûches de la première carbonisation. b) échantillon dans le sac grillagé.

Durant cette carbonisation, les échantillons ont été placés dans le foyer 20 min après son allumage. Cette carbonisation a permis d'obtenir deux principaux morceaux de bois carbonisés :

- l'échantillon B1 (Figure II-50), qui a été intégralement transformé en charbon. Celui-ci a été échantillonné cerne à cerne avant et après carbonisation ;
- l'échantillon A, qui n'a été que partiellement carbonisé. Cet échantillon a servi à étudier les micro-variations spatiales de carbonisation.

Les températures de carbonisation ont été enregistrées grâce à la mise en place de thermocouples contre chaque échantillon. L'extinction des échantillons a été faite par étouffement dans du papier d'aluminium après les avoir retirés du foyer.

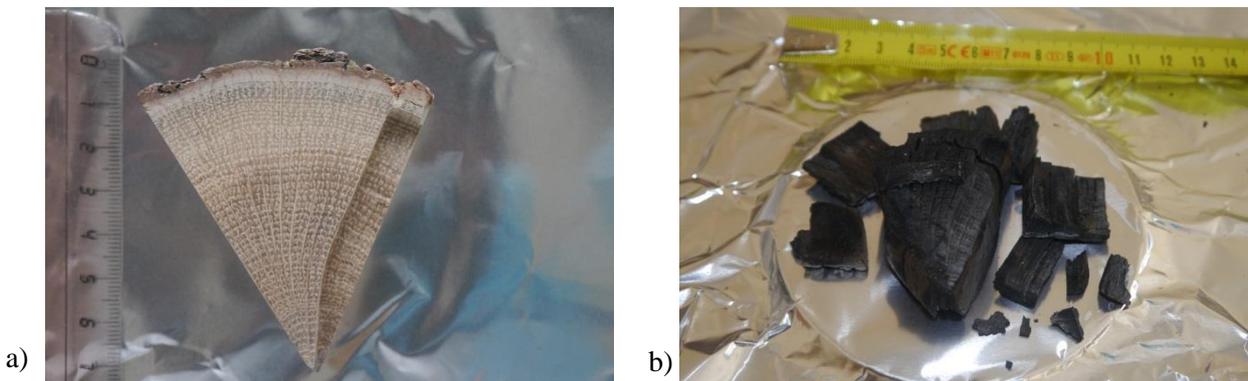


Figure II-50- a) Echantillon P prélevé cerne à cerne avant carbonisation (sillon à droite). b) Echantillon P après carbonisation.

Lors de cette première carbonisation les deux thermocouples enregistrant les températures du foyer ont indiqué des températures maximales de 650 à 780°C et celle des fumées a atteint 530°C (Figure II-51).

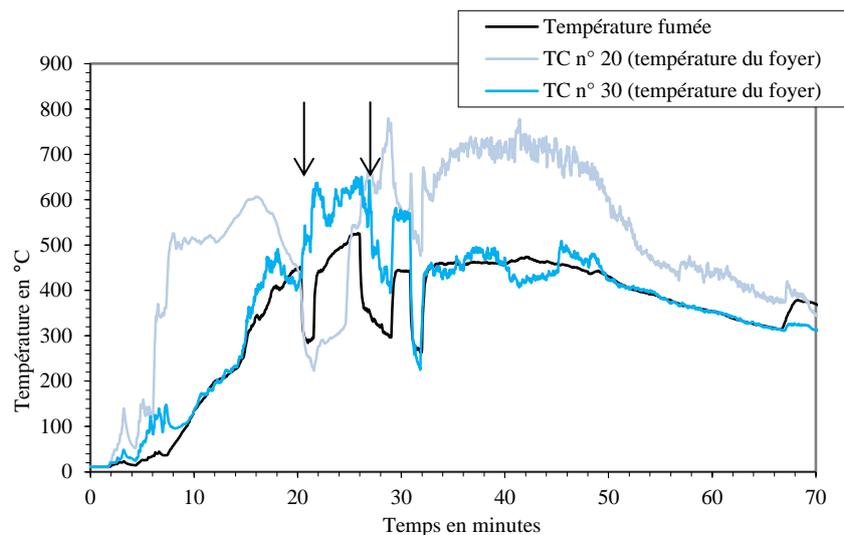


Figure II-51- Températures du foyer et des fumées lors de la première carbonisation. Les flèches désignent la mise en place puis l'extraction des échantillons

Le pourcentage de dioxygène (O₂), de monoxyde de carbone (CO), et de CO₂, ainsi que le débit d'arrivée d'air ont été mesurés en continu durant l'expérience (Figure II-52). Dans la Figure II-52ab, une diminution de la teneur en O₂, une augmentation de la teneur en CO₂ et une augmentation du débit d'arrivée d'air sont observés dans les 20 premières minutes. Ceci traduit la mise en place de la carbonisation avec l'utilisation de l'O₂ comme comburant provenant de l'air extérieur et le dégagement du CO₂ provenant de la dégradation thermique des constituants du bois. Les variations brutales de ces teneurs entre 20 et 30 minutes correspondent aux différentes phases d'ouvertures et fermetures de la porte de l'insert pour mettre en place les échantillons puis les retirer. En outre, la présence de CO indique le caractère incomplet de la carbonisation, nécessaire à la formation de charbon (Braadbaart and Poole, 2008).

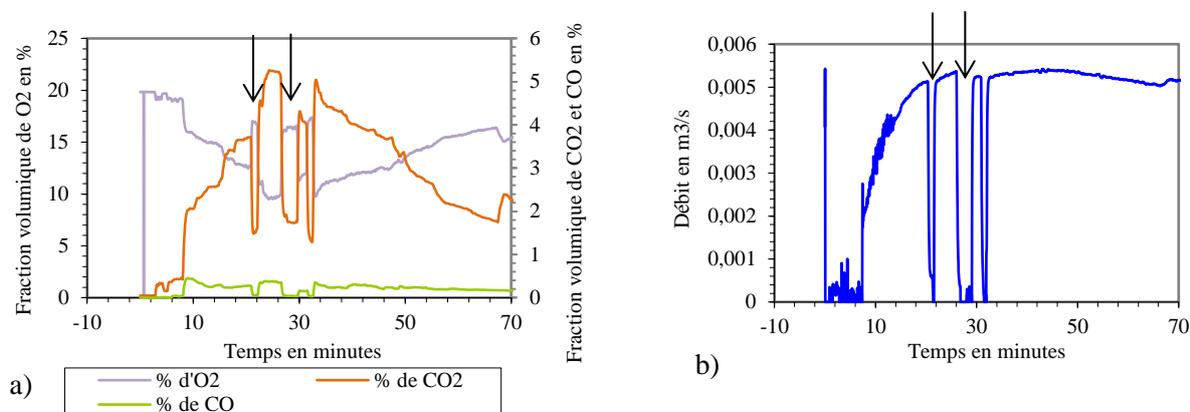


Figure II-52- Carbonisation n°1 a) Taux d'O₂, CO₂ et CO émis. b) Débit d'arrivée d'air. Les flèches indiquent l'introduction puis le retrait des échantillons.

Après carbonisation, les échantillons B1 et A ont été prélevés. Les températures de carbonisation de ces deux échantillons ont été enregistrées par un thermocouple individuel en continu (Figure II-53). Les températures des deux échantillons augmentent rapidement après leur introduction et de manière analogue. Les températures maximales atteintes par les échantillons sont de 683°C pour l'échantillon B1 et de 572°C pour l'échantillon A.

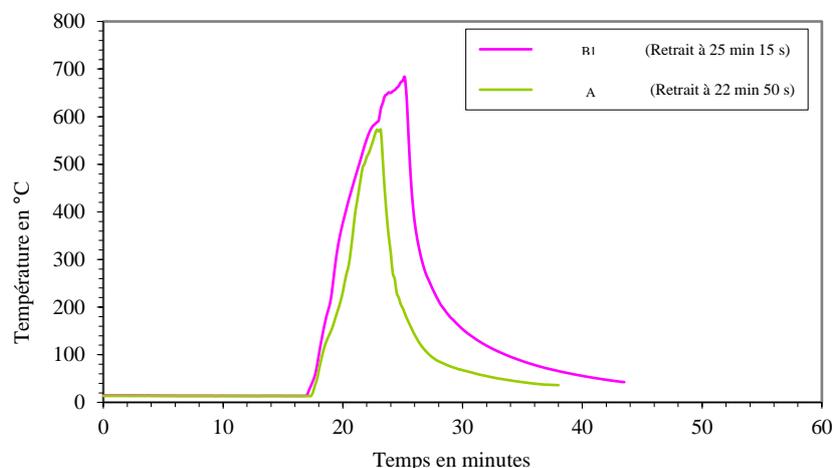


Figure II-53- Variations des températures de carbonisation des échantillons B1 et A

II.1.2.c) Deuxième carbonisation

Une deuxième carbonisation a eu lieu courant juillet 2015 afin de tester la variabilité des résultats entre différentes carbonisations. Elle présente ainsi quelques différences par rapport à la première (Tableau II-2.). Les échantillons sélectionnés sont tous issus de la rondelle R (B2, B3, B4) et ont été placés dans le foyer avant le démarrage de la carbonisation. Le foyer est organisé en pyramide avec des bûches de 5 cm de diamètre et une disposition des échantillons étudiés pour avoir des carbonisations les plus diverses possibles avec B3 et B4 situé aux 2 bords du foyer et B2 au centre vers le fond (figure II-54).

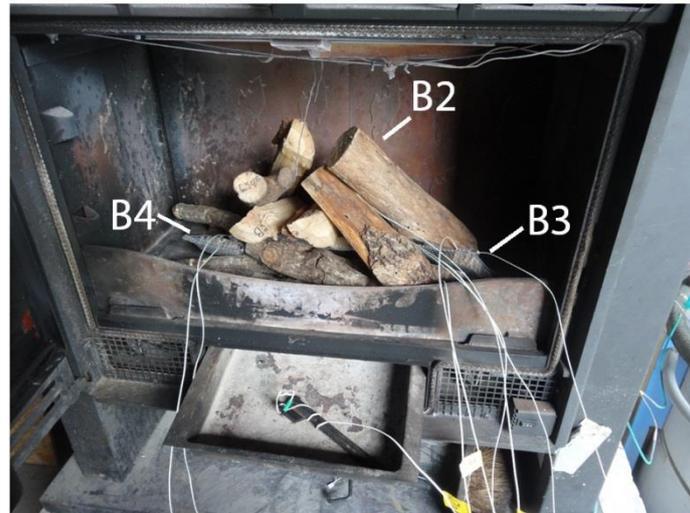


Figure II-54- Organisation du foyer de la carbonisation n°2.

Chaque échantillon a été muni de deux thermocouples, interne et externe permettant d'enregistrer les différentes variations de température. Les thermocouples internes ont été placés dans des fentes d'un centimètre de long et 1 millimètre de large préalablement réalisées dans les secteurs de rondelle étudiés.

La température maximale du foyer est comprise entre 650 et 800 °C selon les thermocouples et celle des fumées a atteint 540°C (Figure II-55). Ces valeurs sont proches de celles de la première carbonisation, malgré une organisation différente.

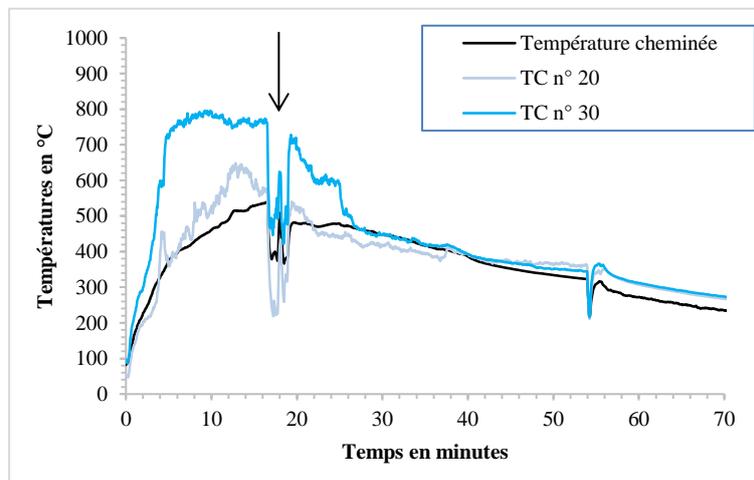


Figure II-55- Carbonisation n°2. Suivi en continu des températures du foyer et des fumées avec des thermocouples disposés avec lors de la première carbonisation. La flèche désigne l'extraction des échantillons.

Le taux d'O₂, de CO₂ et de CO ainsi que le débit d'air ont également été mesurés

(Figure II-56)

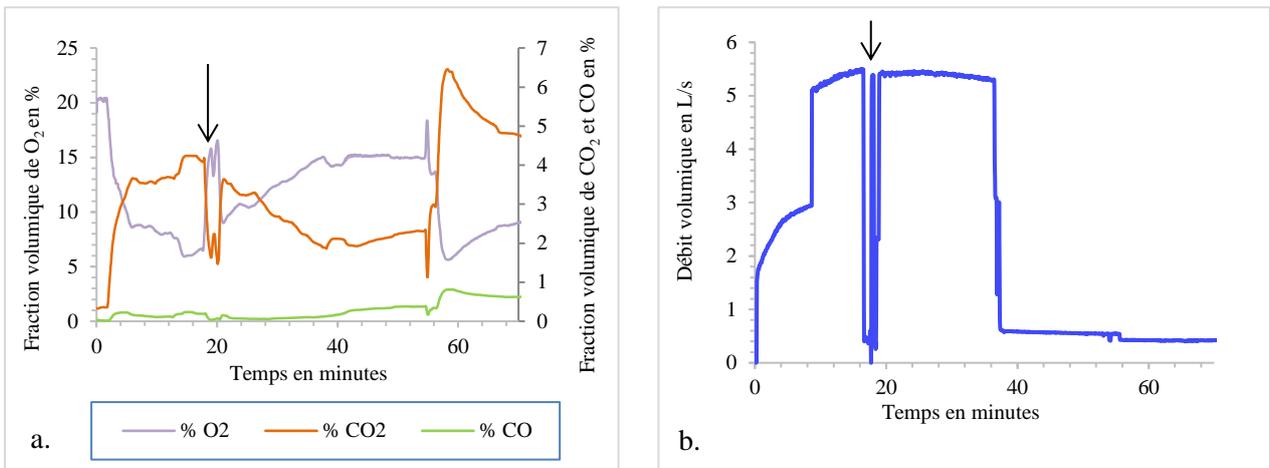


Figure II-56- Carbonisation n°2 a) Taux d'O₂, CO₂ et CO émis. b) Débit d'arrivée d'air. Les flèches désignent l'extraction des échantillons

Lors de cette carbonisation, les taux de CO₂ et de CO augmentent tandis que le taux d'O₂ diminue de façon analogue à la première carbonisation indiquant la dégradation thermique du bois et l'utilisation de l'oxygène comme comburant. A 19 minutes, la baisse brutale du CO₂ accompagnée d'une hausse de l'O₂ correspond à l'ouverture du foyer lors de l'extraction des échantillons.

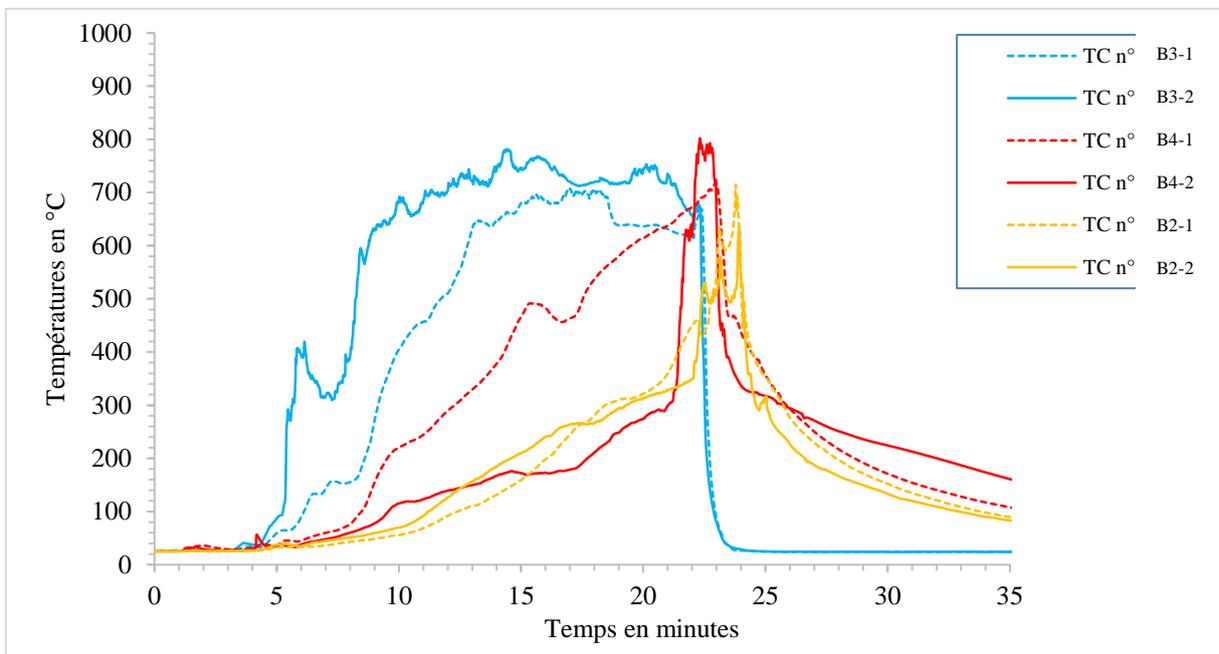


Figure II-57- Carbonisation n°2 : variations des températures de carbonisation des échantillons B2, B3, B5. En trait plein : thermocouple externe, en trait discontinu : thermocouple interne.

Les échantillons ont subi des températures maximales de carbonisation interne et externe très variables en fonction de l'emplacement dans le foyer (Tableau II-3 ; Figure II-57). Le feu a démarré sur la droite du foyer, où se trouvait l'échantillon B3, ce qui explique la rapide montée en température de cet échantillon. Par la suite l'embrasement s'est propagé vers le centre puis la gauche du foyer, d'où l'augmentation de la température de B4 puis de B2. La température maximale interne de B3 et B4 est inférieure à la température externe. Cette différence est inversée pour l'échantillon B2. Ceci peut refléter une possible différence de carbonisation entre l'intérieur et l'extérieur des échantillons. L'échantillon B2 avait son thermocouple interne positionné proche de la moelle alors que l'externe se situait proche de l'écorce. Le feu a atteint cet échantillon plus tardivement en commençant par la moelle et en progressant vers l'écorce.

	B3	B4	B2
Thermocouple interne	707 °C	719 °C	715 °C
Thermocouple externe	781 °C	802 °C	634 °C

Après

carbonisation, les

3

Tableau II-3- Carbonisation n°2 : tableau récapitulatif des températures maximales atteintes.

échantillons avaient un aspect externe différent qui ne ressort cependant pas sur les photographies réalisées. L'échantillon B3 présentait un aspect externe de couleur noir mat homogène sur toute sa surface. Les échantillons B4 et B2 présentaient au contraire de nombreuses zones encore marron très foncé tendant à indiquer qu'elles étaient encore en torréfaction lors de leur retrait. Ceci reflète une carbonisation hétérogène de ces échantillons.

II.1.3.) Référentiel actuel : les mesures dendrochronologiques

La rondelle R a été poncée à la main sur une face avec du « papier de verre », en utilisant une granulométrie décroissante de 80 à 600 afin de permettre une lecture plus aisée des cernes (Figure II-58).



Figure II-58- Rondelle R après et avant polissage.

Les largeurs des cernes ainsi que celles du bois ma et du bois initial ont été mesurées sur un banc optique Lintab muni d'une loupe binoculaire et relié au logiciel TSAPWIN (précision de 0,01 mm; FigureII-59).



Figure II-59- Banc optique avec la loupe binoculaire.

8 chemins différents (nommés a1 à a8) ont été mesurés, avec deux séries de mesures pour chaque chemin afin de prendre en compte au mieux la variabilité des largeurs de cernes (Degron and Nepveu, 1996; Falcon-Lang, 2005; Koga and Zhang, 2004), Figure II-60.

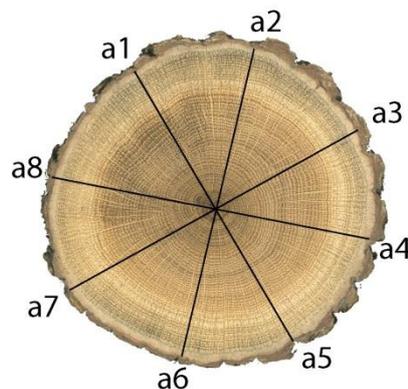


Figure II-60- Chemins de de la rondelle R.

Les largeurs de cernes mesurées ont été standardisées afin d'extraire le signal climatique.

Les méthodes de standardisation sont nombreuses et fonction des problématiques retenues (Bontemps and Esper, 2011; Cook and Peters, 1981; Fritts, 1976). Basée sur la méthodologie de Merian (2012), la standardisation choisie pour cette étude se déroule en deux principales étapes :

- la première étape consiste en l'extraction du signal dit de *basses fréquences*, résultant principalement de la décroissance naturelle des largeurs de cerne au cours de la vie de l'arbre. Cette décroissance résulte du fait que la quantité de bois formée d'une année sur l'autre par l'arbre est relativement constante. Au cours de la croissance radiale de l'arbre, cette même quantité se répartie donc sur une surface de plus en plus grande, et de ce fait, entraine des cernes de plus en plus fins. Le principe de cette première étape est d'élargir artificiellement les

cernes présents à la fin des chronologies et de raccourcir ceux présents au début. Mathématiquement, il s'agit d'appliquer une fonction de type exponentielle négative (e^{-x}) aux chronologies de largeurs de cernes (Fritts, 1976; Merian, 2012) ;

- la deuxième étape consiste à retirer le signal dit de *moyennes fréquences* qui intègre des variations qui ne sont pas forcément résultantes de changements climatiques interannuels mais comprennent également des variations micro-environnementales locales. Ces variations peuvent être des fluctuations de la nappe phréatique ou des cycles d'éclaircissement des parcelles qui vont avoir un impact sur les largeurs de cerne, indépendamment des variations interannuelles des précipitations et de la température. Il s'agit dans cette deuxième étape d'appliquer une fonction de type spline cubique aux chronologies d'indices de croissance obtenues à la première étape. Cette fonction particulière est une fonction de lissage polynomiale de degré 3. Deux paramètres choisis par l'expérimentateur la caractérisent : la rigidité y en années et le pourcentage de variance v . Dans ce travail, y a été fixé à 25 et v à 50 comme décrit par Mérian (2012).

A la fin de ces deux étapes, les séries chronologiques sont standardisées et peuvent être utilisées pour étudier leurs correspondances avec divers paramètres climatiques (Figure II-61).

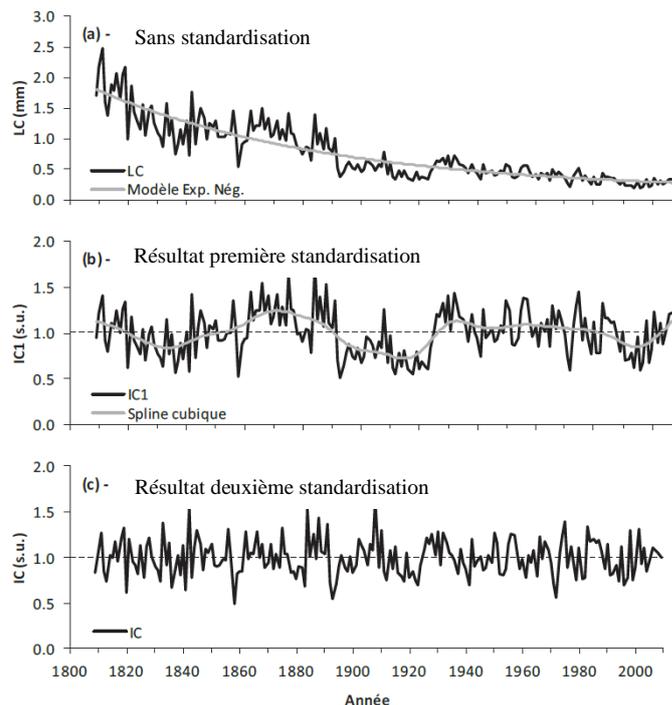


Figure II-61- Les standardisations. a) chronologie de largeur de cerne non standardisée. Une exponentielle négative est appliquée à la série. b) Chronologie d'indices de croissance obtenue après la première standardisation. Une spline cubique y est appliquée afin de s'affranchir des variations micro-environnementales locales provoquant des fluctuations décennales de la chronologie indépendantes des variations interannuelles des paramètres climatiques. c) Série chronologique d'indice de croissance standardisée obtenue à la fin des deux standardisations. Modifiée de Merian, 2012 ;

régresseurs climatiques et les chronologies d'indices de croissances couvrant les 12 mois de l'année (Figure II-62). Ces matrices de corrélations pouvant être, *in fine*, utilisées afin de réaliser des études dendroécologiques ou des reconstructions dendroclimatologiques.

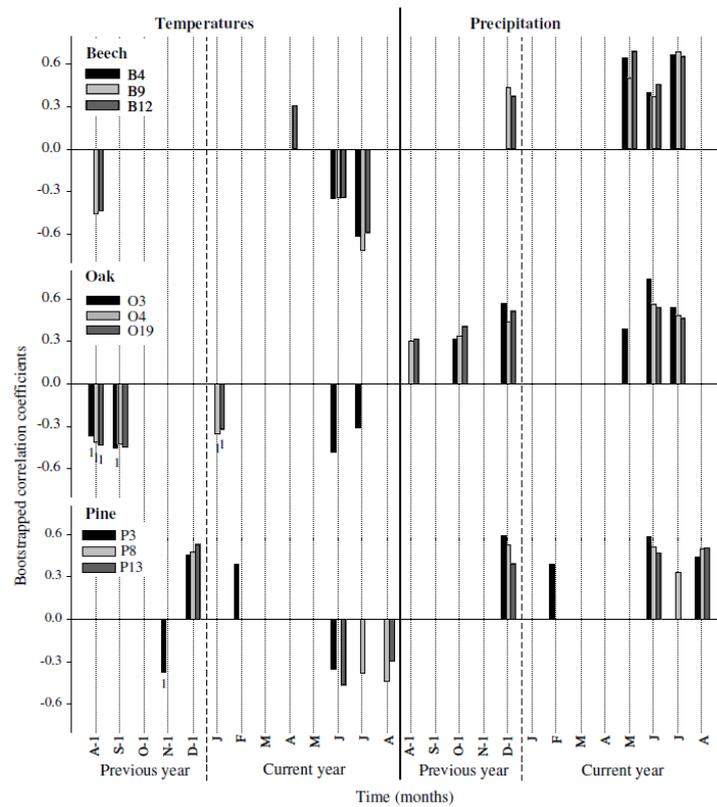


Figure II-62- Exemple de matrice de corrélation entre les largeurs de cerne et les régresseurs climatique température et précipitation, pour trois espèces d'arbres de la forêt de Fontainebleau, hêtre, chêne et pin pour les mois d'Aout à Décembre de l'année précédente et ceux de Janvier à Aout de l'année en cour. (Michelot et al., 2011).

Le traitement dendrochronologique et dendroclimatologique des données de largeur de cernes de la rondelle R a été réalisé à l'aide des package R Dendro de P.Mérian (Mérian, 2012) et Treeclim, utilisé avec le logiciel R (version 3.2.2).

II.2.) Le site archéologique de Chalain station 4

II.2.1.) Site d'étude

II.2.1.a.) situation géographique et climatique de site de Chalain

Le massif jurassien est une chaîne de montagnes située dans le nord-est de la France et s'étirant sur environ 400 km (Figure II-63). Il est caractérisé par un climat semi-continentale avec des températures moyennes annuelles de 10°C dans la Combe d'Ain, 9°C sur le premier plateau, 7°C sur les plateaux supérieurs et 6°C dans la haute chaîne. Les précipitations sont abondantes avec des moyennes annuelles de 1000 mm dans la Combe d'Ain, 1500 mm sur le premier plateau, 2000 mm sur les plateaux supérieurs et 2400 mm dans les hautes chaînes.

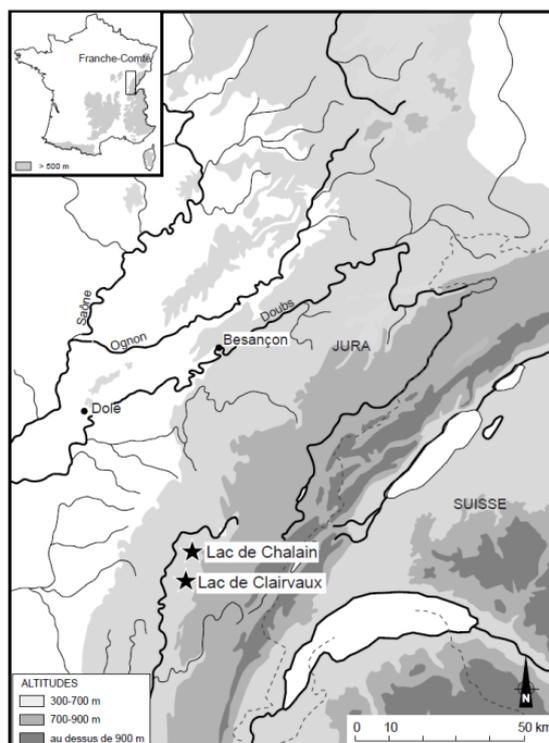


Figure II-63- Situation géographique du lac de Chalain dans le Jura

Les sites des habitats néolithiques lacustres du lac de Chalain sont situés dans la Combe d'Ain sur la commune de Fontenu dans le Jura. Le site archéologique de Chalain station 4, d'où sont issus les échantillons archéologiques utilisés dans cette étude, est situé au nord-ouest du lac (Pétrequin, 1995; Pétrequin and Pétrequin, 2000 ; Figure II-64).

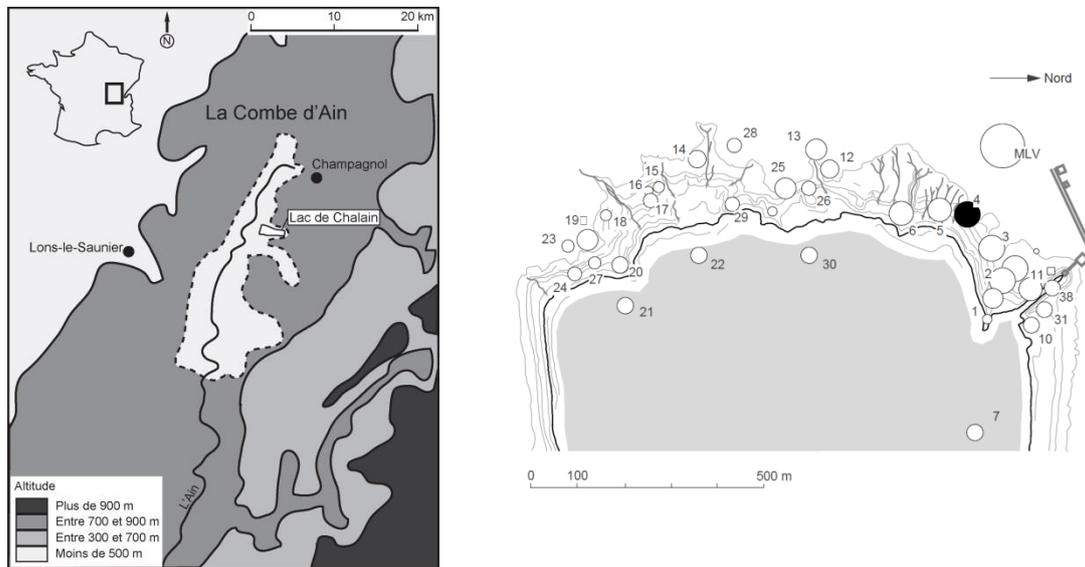


Figure II-64- Carte des différents sites archéologiques du lac de Chalain (Baton et al., 2017). En noire, le site de Chalain station 4. D'après Pétrequin, 1995 et Pétrequin et Pétrequin, 2000.

Le lac de Chalain est, comme la majorité des lacs tardi-glaciaires jurassiens, sensible aux variations climatiques qui ressortent de l'étude de nombreux proxy tels que la malacologie (Mouthon, 1997), la palynologie (Richard, 1994) et la sédimentologie (Geel and Magny, 2002; M Magny, 1993). Il a en effet été marqué par de multiples phases pluri-décennales de régression / transgression de son niveau synthétisées par Petrequin et al. (2002) (Figure II-65).

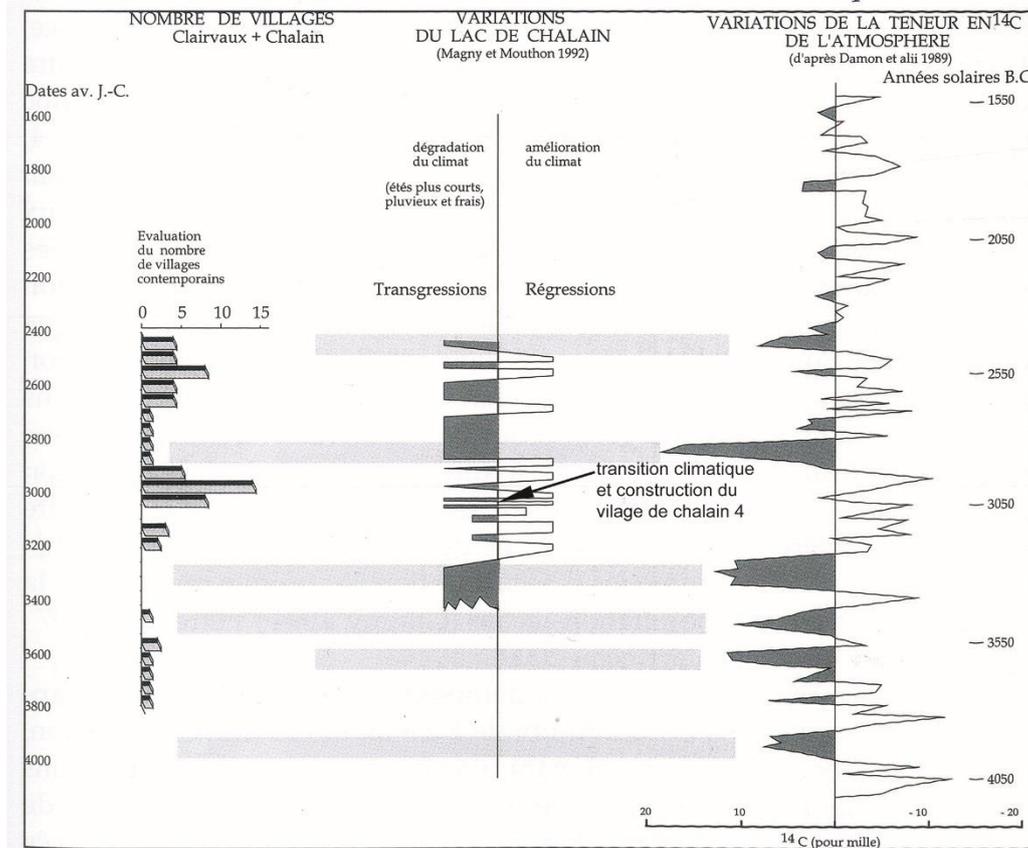


Figure II-65- Phases de transgression et régression du lac de Chalain et variations chronologiques du nombre de villages et des teneurs en ^{14}C indiquant la couverture nuageuse (Pétrequin, 2002).

Ces phases de variations du niveau du lac ont été reliées à des variations du nombre de villages bordant ses rives, sans pour autant qu'une corrélation stricte puisse être établie. Elles sont également concomitantes de changements climatiques caractérisés par deux types de périodes :

- des périodes plus froides et humides, qui correspondent aux phases de transgressions, c'est-à-dire d'augmentation du niveau du lac ;
- des périodes plus chaudes et sèches, correspondant aux phases de régressions, c'est-à-dire de baisse du niveau du lac (Magny, 1993).

Une phase de régression n'est pas nécessairement une phase continue de bas niveau du lac mais plutôt la répétition d'étés aux étiages plus prononcés et plus fréquents. Ces phases de régression n'excluent pas la survenue sporadique d'étés frais et humides ou d'hivers très pluvieux (Magny, 1993). Ces interprétations paléo-environnementales ont été déduites des correspondances entre les phases de régression/transgression des lacs jurassiens, et, les variations altitudinales des glaciers ainsi que celles de la limite supérieure de la forêt alpine (Magny, 1993). Les variations de températures entre une phase de régression et une phase de transgression n'excédaient pas 1,6°C (Magny et al., 2009; Magny, 1993).

II.2.1.b.) stratigraphie de la station 4 de Chalain

Les rives du lac de Chalain ont été occupées par l'homme de façon discontinue entre 4000 et 2500 av J.C. durant le Néolithique moyen et récent. Le site de Chalain station 4 a connu une occupation très courte, elle aussi discontinue, datée par analyse dendro-chronologique entre 3040 et 3000 av J.-C. (Lavier, 1996), soit à la fin du Ferrière-Clairvaux et au début du Clairvaux ancien (Pétrequin, 1995).

La stratigraphie de Chalain station 4 a pour base le niveau VIII, composé de craies blanches, antérieures aux premières occupations. Immédiatement au-dessus se met en place la couche VII, qui correspond aux différents niveaux organiques faisant l'objet de cette étude. Ces niveaux sont surmontés des niveaux VI b et VI a, respectivement formés de craie à passées organiques et de craie litée blanche. Deux autres niveaux organiques pouvant correspondre à des habitats (séparés par des niveaux à craies blanches) apparaissent dans la partie supérieure de la séquence (couches V et III). Enfin, le sommet est composé de craie blanche sur laquelle s'est déposé un fin niveau organique daté de l'Age du Bronze final III (Figure II-66).

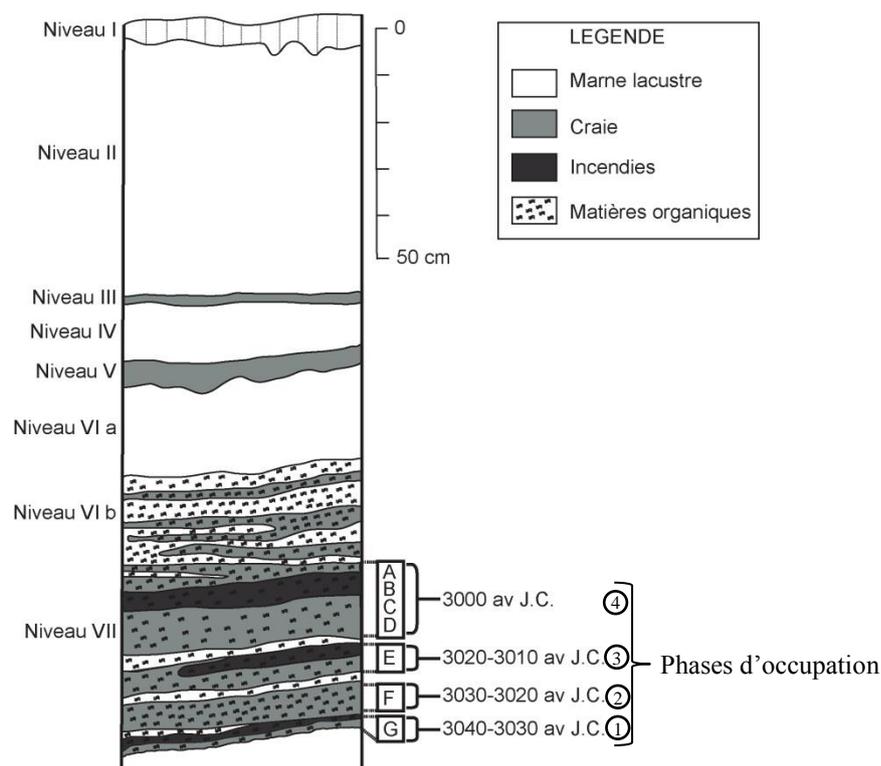


Figure II-66- Log sédimentologique de Chalain 4 (modifié de Pétrequin, 1995).

Dans la couche VII, quatre niveaux organiques sont distingués (phases 1 à 4), chacun formé à la base par des litières et de gros bois horizontaux, au niveau intermédiaire par des rejets, classiques d'un habitat de longue durée, et au sommet par une couche d'abandon constituée de passées crayeuses, de bois et de fumier plus ou moins flottés. Ces dépôts indiquent la succession de quatre phases d'occupation, séparées par de courtes périodes d'abandon, relatives à des brèves inondations. Des niveaux d'incendie recouvrent les fumiers des couches G, E et C (phases 1, 3 et 4). La quantité et la qualité des artefacts carbonisés retrouvés dans ces niveaux d'incendie permettent de supposer qu'il s'agit de feux accidentels, probablement à l'origine des reconstructions successives (Pétrequin, 1995).

La séquence sédimentaire, avec une durée d'occupation moyenne de 10 ans par phase, fait de la station 4 un gisement de référence pour le Clairvaux ancien, période caractérisée par un nombre important de villages contemporains sur le lac de Chalain et par une forte densité de population. L'échantillonnage des macro-restes végétaux a été systématisé tous les 8 m². Les couches de fumier s'estompant dans la partie Est de la zone de fouille, ces prélèvements sont concentrés à l'Ouest. Aussi ont-ils été complétés dans les zones de meilleure conservation ou d'accumulation sous forme de cordons de flottage, résultant de la remise en suspension des restes végétaux lors des trois brèves inondations, et dans les zones où les sédiments sont piégés sous les amas de pierres chauffées des dépotoirs domestiques. Les niveaux d'incendie ont

soigneusement été évités lors des prélèvements. Les charbons prélevés ont été lavés à l'eau sur un tamis muni d'une maille de 2 mm puis séchés à l'air libre.

II.2.2.) Charbons issus des foyers domestiques de Chalain station 4

Le diagramme anthracologique de ce site indique l'exploitation de plusieurs taxons tels que *Fagus sylvatica*, *Fraxinus excelsior*, *Quercus f.c.*, *Corylus avellana*... (Figure II-67)

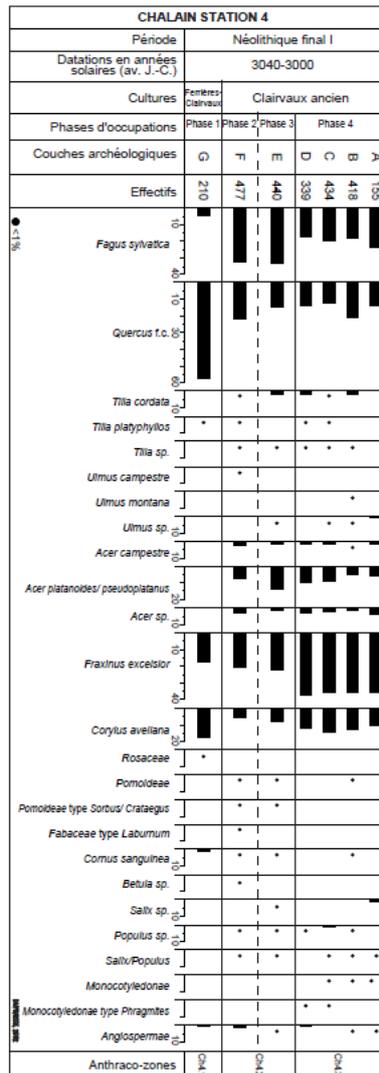


Figure II-67- Diagramme anthracologique de Chalain station 4 (Dufraisse, 2002).

Cette étude est axée sur les charbons de chêne caducifolié (*Quercus f.c.*), le chêne étant potentiellement un taxon dominant en Europe tempérée et cette essence est écologiquement bien connue (Merian, 2012; Mérian, 2008). Enfin, ses limites de cerne ainsi que celles entre le bois de printemps et le bois d'été sont aisément distinguables même après carbonisation ce qui permet un prélèvement différencié.

Sur ce site, 20 charbons de chêne de plus de 5 cernes (entre 5 et 19 cernes avec une moyenne de 11 cernes) ont été étudiés en dendro-anthracologie puis échantillonnés cerne à cerne en différenciant le bois initial et le bois final (Figure II-68). 9 charbons proviennent de la couche G, et correspondent à des arbres qui se sont développés pendant la phase de régression précédant la première occupation soit sous un climat froid et humide, et 11 proviennent des couches A/B, c'est-à-dire des dernières phases d'occupation du site, et correspondent à des arbres qui se sont développés sous un climat relativement plus chaud et sec.

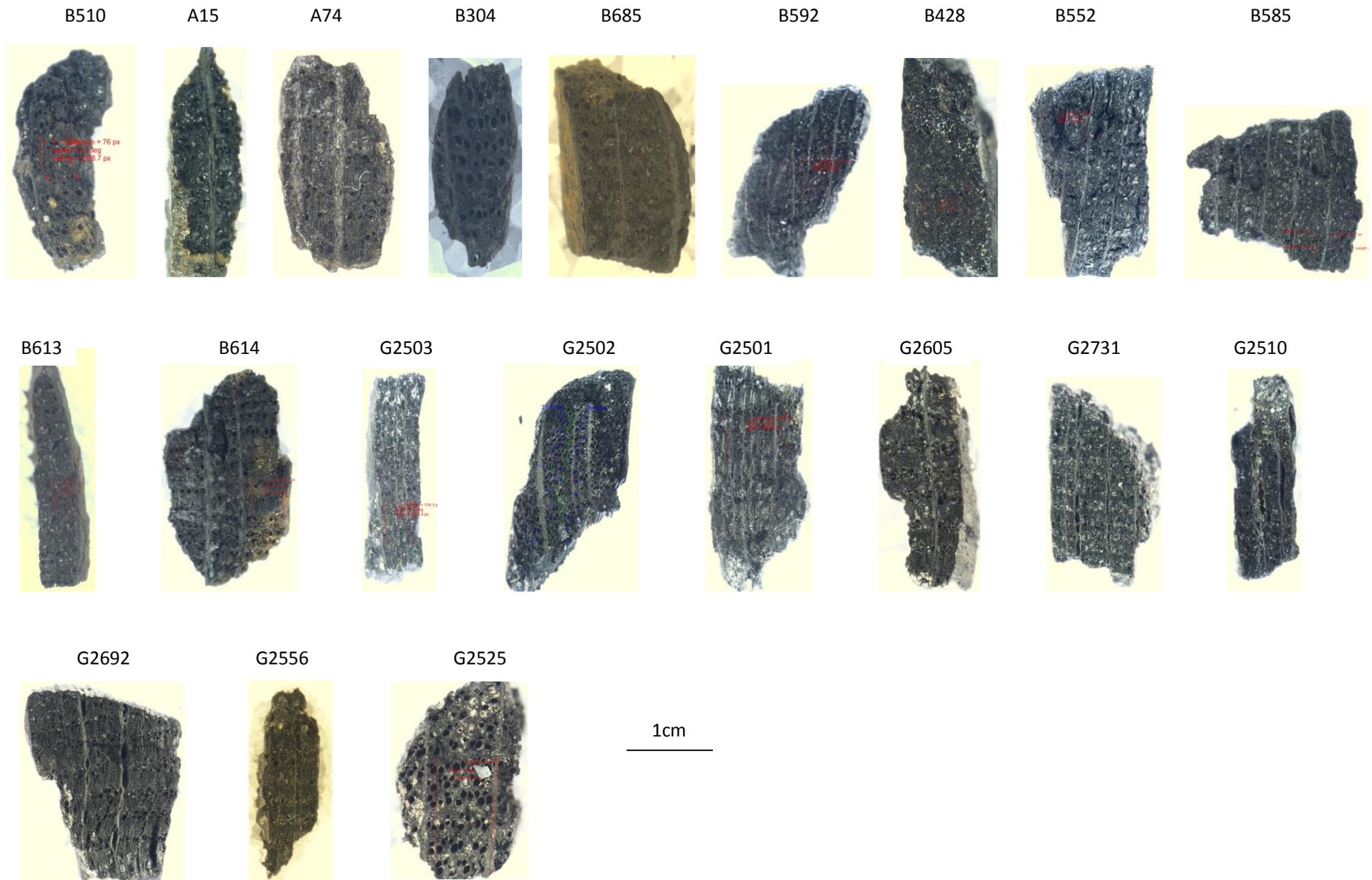


Figure II-68- Charbons archéologiques des couches A/B et G de Chalain station 4 échantillonnés cerne à cerne.

II.3.) Méthodes

II.3.1.) Dendro-anthracologie

Les mesures dendro-anthracologiques ont été réalisées avec un macroscopie Nikon AZ100 muni d'un oculaire de 10 x, d'un objectif de 2,5 x et d'un zoom de 1 à 8 x pour un grossissement final compris entre 25 et 200 x ainsi que du logiciel NIS element (Figure II-69). La proportion de bois final, ou texture, de chaque cerne a été calculée afin de s'affranchir des possibles différences dans le retrait du bois, dont l'intensité varie en fonction de la température de carbonisation, entre les différents charbons.

Texture= Largeur du bois final / largeur du cerne *100.



Figure II-69- Macroscopie Nikon AZ100 de la plateforme d'archéobotanique du laboratoire AASPE (MNHN).

Afin de déterminer l'âge minimum des arbres à l'origine des charbons archéologiques étudiés la méthodologie décrite dans Dufraisse et al. (2017) a été appliquée. Une estimation du diamètre des bûches d'origines a été réalisée grâce à un outil trigonométrique et l'application d'un modèle (Dufraisse and Garcia-Martinez, 2011). Cela consiste au calcul de l'angle entre deux rayons ligneux et à l'estimation de la distance de croisement de ces deux rayons. Les charbons sont ensuite classés en fonction du diamètre modélisé des bûches. Parallèlement le calcul d'une largeur moyenne des cernes pour chaque charbon a été réalisé ce qui permet d'avoir une estimation de la croissance radiale de chaque bûche.

La combinaison de ces deux données permet l'estimation de l'âge minimal des arbres à l'origine des charbons. Enfin, le processus de duraminisation pouvant influencer le $\delta^{13}\text{C}$ des cernes a été pris en compte. Sur les charbons archéologiques, les caractéristiques anatomiques du bois sont préservées, or, la duraminisation du chêne entraîne une augmentation du nombre de vaisseau obstrués par des thylls (qui passe de moins de 65% à plus de 85%). L'emplacement, aubier, ou duramen, de chaque charbon a été établi par le comptage des proportion de vaisseaux avec ou sans thylls (Dufraisse et al., 2017).

II.3.2.) Traitements préliminaires acido-basiques

Les charbons étant des structures poreuses, les processus taphonomiques peuvent provoquer l'absorption de matériel carboné, soit minéral tel que des carbonates, soit organique tel que des « substances humiques », dans les charbons archéologiques. Afin de tester si cette contamination en carbone exogène a biaisé les mesures de $\delta^{13}\text{C}$ et de taux de carbone réalisées sur les charbons archéologiques, nous avons effectué des tests acido-basiques (Bocherens and Mariotti, 1998; DeNiro and Hastorf, 1985; Midwood and Boutton, 1998). 20 charbons archéologiques, représentatifs des couches A/B et G ont été sélectionnés. Ils ont été coupés en deux selon un axe transversal, c'est-à-dire perpendiculairement à l'axe des fibres de bois, de façon à obtenir deux parties équivalentes. Une partie a été soumise au traitement et l'autre a servi de témoin. 10 charbons ont servi à tester la présence de carbone inorganique avec un bain à l'acide chlorhydrique HCl (0,1 M) et 10 autres ont servi à tester la présence de carbone organique avec un bain de soude NaOH (1 M). Les charbons ont été plongés dans ces solutions durant 30h puis rincés 3 fois aux ultrasons dans des bains d'eau distillée pendant 3h pour ensuite être séchés 24h dans une étuve à 40°C avant analyses.

II.3.3.) Microspectrométrie Raman

L'utilisation de la micro-spectrométrie Raman s'est faite dans le cadre d'une évaluation de la carbonisation des charbons archéologiques (Deldique et al., 2016).

Les mesures de micro-spectrométrie Raman ont été réalisées avec un micro-spectromètre Renishaw Invia équipé d'un laser à l'Argon d'une longueur d'onde de 514,5 nm et d'une puissance de 20 mW mais réglée à 1 mW afin d'éviter toute altération thermique des échantillons. La calibration du spectromètre est réalisée avec un standard de silicone entre chaque échantillon. Pour chaque échantillon, le laser est mis au point avec un microscope Leica DMLM muni d'un objectif x 100 et le spectre est enregistré entre 900 et 2000 cm^{-1} . Nous nous sommes concentrés sur la plage 1200-1700 cm^{-1} qui contient 2 bandes spectrales caractéristiques : la bande de défaut D à 1350 cm^{-1} et la bande du graphite G à 1580 cm^{-1} qui reflètent l'altération thermique de matériels carbonés (Figure II-70). L'interprétation des bandes D et G est basée sur les études de Rouzaud et al. (2015) et Deldique et al. (2016) qui ont montré que les variations du rapport des hauteurs des deux bandes pouvaient être reliées avec les variations de température de carbonisation du bois. Afin d'étudier l'altération thermique des charbons, deux mesures de ce rapport H_D/H_G ont été effectuées sur chaque échantillon de charbon. Ces deux mesures sont nécessaires afin de prendre en compte de possibles hétérogénéités dans les échantillons.

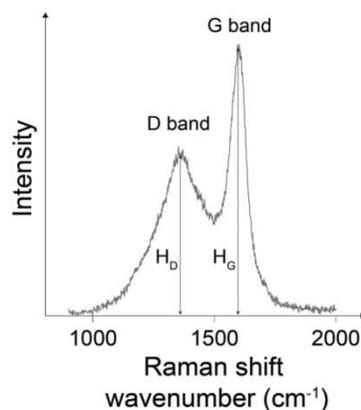


Figure II-70- Exemple d'un spectre Raman de charbon de bois.

II.3.4.) Spectrométrie infra-rouge par transformée de fourrier (IRTF)

Les mesures par IRTF réalisée sur les charbons visaient d'une part à évaluer l'intensité des carbonisations et d'autre part à évaluer la présence de carbonates (Vaiglova et al., 2014; Wurster et al., 2015)

La préparation des échantillons pour leur analyse IRTF a consisté à prélever approximativement 0,5 mg de poudre mélangé à 1 mg de KBr. Chaque spectre correspond à 32 scans indépendants de longueur d'onde comprise entre 4000 et 600 cm^{-1} à l'aide du spectroscope infra-rouge Bruker Tensor 27. Un contrôle entre chaque échantillon a été effectué à partir d'une pastille de KBr pur. Les valeurs d'absorbance du CO_2 et de l' H_2O obtenue sur chaque échantillon ont été soustraites de leur spectre.

II.3.5.) Micro-prélèvements

L'échantillonnage cerne à cerne doit faire l'objet d'un même protocole sur les bois non carbonisés, carbonisés et sur les charbons archéologiques. Dans les études de dendroclimatologie isotopique classiques, les cernes de bois sont obtenus par découpage au microtome ou au scalpel puis broyés (Hemming et al., 1998; Michelot et al., 2011; Young et al., 2012). Ici, si cette démarche est applicable aux parties non carbonisées, elle ne l'est pas sur les charbons qui sont extrêmement friables. De ce fait, il a été décidé d'utiliser une micro-foreuse munie de deux types de fraise :

- une fraise diamantée (Komet 880-104-014) conique à bout fin d'un diamètre maximal de 1,4 mm et minimal de 0,5 mm permettant une abrasion précise mais plus lente et dont

l'encrassement est rapide (Cette fraise n'a été utilisée que sporadiquement lors de phase de fraisage demandant une grande minutie) ;

- une fraise au Carbure de Tungstène de type « forêt » (Komet 203.104.009) d'un diamètre constant de 0,9 mm qui a une abrasion plus rapide avec peu d'encrassement mais dont la précision est parfois moindre.

La poudre obtenue avec les deux fraises ne présente pas de différences de granulométrie visible. Entre chaque échantillon, la fraise est lavée à l'éthanol (96%) puis rincée à l'eau distillée aux ultra-sons et enfin séchée avec une bombe d'air sec (dont la composition a été vérifiée avec un taux de carbone nul). Cette bombe d'air sec sert également à nettoyer les cernes non encore fraisés des restes de poudre déposés lors du fraisage.

Ce protocole possède le double avantage de permettre l'obtention directe d'une poudre fine analysable à l'analyseur élémentaire couplé au spectromètre de masse isotopique, et d'être suffisamment précis pour que, dans la plupart des cas, un prélèvement distinct du bois initial et du bois final de chaque cerne soit possible (Figure II-71).

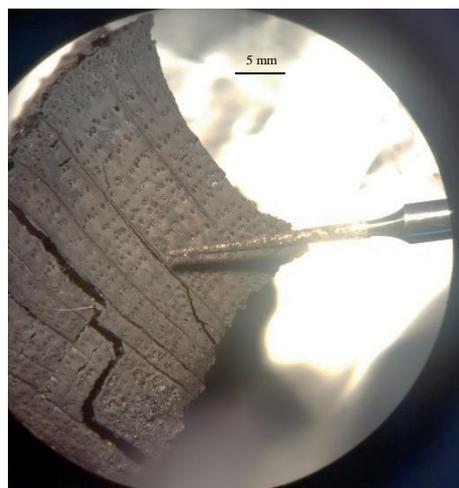


Figure II-71- Micro-fraisage d'un charbon de chêne.

II.3.6.) Analyseur élémentaire et spectrométrie de masse isotopique

L'ensemble des valeurs isotopiques obtenues sur les échantillons actuels est corrigé des dérives machine à l'aide de standards internes. Elles sont en outre corrigées de la baisse du $\delta^{13}\text{C}$ atmosphérique à l'aide de la méthodologie de McCarroll et Loader (2004). Enfin, la prise en compte de l'augmentation de la teneur en CO_2 de l'atmosphère au cours de ces 60 dernières années sur les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ de nos échantillons actuels est faite à l'aide du programme R de McCarroll et al. (2009).

Les analyses isotopiques et élémentaires ont été réalisées sur deux plateformes : la première est la plateforme isotopique du Muséum National d'Histoire Naturelle (MNHN), la seconde est la plateforme Alysés de l'Institut de Recherche et Développement (IRD). La

calibration inter-laboratoire est réalisée avec un standard interne de bois de chêne et de graphite, tous deux stables sur leur $\delta^{13}\text{C}$ et leur taux de carbone.

Après avoir été prélevé avec les fraises, environ 0,2 à 0,3 mg de poudre ont été pesé et placé dans des capsules d'étain avant d'être passées à l'analyseur élémentaire et au spectromètre de masse isotopique.

Au MNHN, le taux de carbone est mesuré à l'aide de l'analyseur élémentaire Thermo Fisher Scientific flash 2000. La précision analytique sur standard est inférieure à 0,05%. La précision des mesures des échantillons de cette étude, réalisée sur 30 duplicatas et reflétant l'hétérogénéité des poudres d'échantillons, est de 1,5%.

Le $\delta^{13}\text{C}$ a été obtenue à l'aide du spectromètre de masse isotopique Thermo Fisher Scientific delta V avantage. La précision analytique est de 0,15‰. La précision des mesures est comprise entre 0,01‰ et 0,06‰ avec une moyenne de 0,03‰.

A l'IRD, le taux de carbone était mesuré à l'aide de l'analyseur élémentaire Thermo Fisher Scientific flash HT. La précision analytique sur standard est de 0,05%. La précision des mesures des échantillons de cette étude, reflétant l'hétérogénéité des poudres d'échantillons et réalisée sur plus de 100 duplicatas, est de 3%.

Le $\delta^{13}\text{C}$ a été obtenue à l'aide du spectromètre de masse isotopique Thermo Fisher Scientific delta V plus. La précision analytique est de 0,1‰. La précision des mesures, dans leur totalité, est de 0,07‰.

II.3.7.) Tests statistiques

Afin de mesurer la significativité des différents résultats, des tests statistiques ont été conduits à l'aide du logiciel R (Version 3.2.2) avec un seuil placé à 5%.

Concernant la dendrochronologie et les carbonisations expérimentales, les données ne sont pas distribuées normalement et le nombre d'échantillons est souvent restreint, de ce fait, seuls des tests non paramétriques ont été menés. Les différences entre les ensembles de valeurs sont testées à l'aide du test de Kruskal Wallis puis de Dunn si nécessaire, dont l'hypothèse nulle correspond à une absence de différences entre les groupes testés. Sur les diagrammes de Tukey, les groupes significativement différents portent des lettres différentes.

Les tendances des chronologies sont testées avec le test de Cox et Stuart. Pour les diagrammes de Tukey, l'étendu des valeurs a été testée avec des tests de Levné. Les corrélations et les corrélations partielles sont des Rho de Spearman. Des tests d'autocorrélation et d'autocorrélation partielle ont été effectués pour les études de co-variations des séries temporelles. Les droites de régression linéaires dessinées sur les nuages de point ne sont là qu'à titre indicatif de la tendance générale des nuages mais, du fait de l'absence de normalité des données, leur pente n'est pas forcément indicatrice du degré d'alignement du nuage de

points et de l'importance du lien entre les variables étudiées. Ces droites ne sont marquées que lorsque les corrélations sont significatives.

Les liens entre les paramètres climatiques et les largeurs de cernes ou le $\delta^{13}\text{C}$ sont testés par des tests de corrélation sur les rangs de Spearman ainsi que des corrélations partielles lors de l'utilisation de variables climatiques dépendantes entre elles.

Concernant l'étude des charbons archéologiques, les différences entre les couches A/B et G ont été testé à l'aide d'ANOVA à un facteur dont l'hypothèse nulle correspond à une absence de différences entre les moyennes. L'effet des traitements sur les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et de taux de carbone a été testé avec un test des rangs de Wilcoxon, dont l'hypothèse nulle correspond à une absence d'effet significatif des traitements.

Conclusion

Au sein de ce chapitre très descriptif qu'est l'exposition des différents matériels et méthodes employées, l'ensemble des choix techniques a été présenté de façon à permettre une bonne compréhension des résultats qui seront exposés au cours des trois prochains chapitres.

Chapitre III. Etude des variations de croissance et de $\delta^{13}\text{C}$ à l'échelle annuelle et saisonnnière d'un chêne de la parcelle des Cagouillères (Poitiers)

Introduction

Les arbres répondent aux variations climatiques en adaptant leur physiologie (Taiz et al., 2015). Ces adaptations provoquent des modifications de leur croissance et des modifications des rapports en isotopes stables du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) au sein de leur matière organique (Douglass, 1920; Francey and Farquhar, 1982). En région tempérée, la production d'un cerne de croissance chaque année permet le suivi de ces modifications physiologiques à l'échelle annuelle. L'utilisation dans cette étude du chêne caducifolié (*Quercus* sp), qui produit un bois à zone poreuse, permet une résolution temporelle encore plus grande. En effet, les deux parties du cerne que sont le bois initial, et le bois final, sont aisément distinguables. Le bois initial est dit bois de printemps, il se forme après la fin de l'hiver, vers le mois d'avril, et la mi-mai. Le bois final est dit bois d'été et se forme entre la mi-mai et la fin du mois d'août. Ces deux parties du cerne permettent des études à l'échelle non plus annuelle mais saisonnière (Eglin et al., 2010; Helle and Schleser, 2004; Michelot et al., 2011).

Il semble que les variations de croissance radiale et de $\delta^{13}\text{C}$, qu'elles soient interannuelles ou saisonnières, n'intègrent pas les variations climatiques de la même manière. Les variations de $\delta^{13}\text{C}$ semblent intégrer des variations plus globales du climat, alors que les variations de croissances semblent refléter de manière plus précise les variations micro-environnementales (Andreu et al., 2008; Cernusak and English, 2015). En outre, dans le cadre d'arbres se développant au sein de leur optimum climatique, les variations de $\delta^{13}\text{C}$ semblent mieux refléter les variations climatiques que les variations de croissances radiales (Hartl-Meier et al., 2015). Enfin, selon les travaux de Michelot (2011) et Cernusak & English (2015), les variations de $\delta^{13}\text{C}$ permettent d'accéder aux modifications physiologiques des arbres (telle la conductance stomatique, l'efficacité d'utilisation du CO_2 minérale ou bien encore le rapport entre l'utilisation d'assimilats ou de réserves pour la constitution du bois) lors de leurs réponses au climat. Les variations de croissances tendent, elles, à être un marqueur plus efficace de la limite du pool carboné (réserves + assimilats) disponible pour la croissance de l'arbre, toujours selon Michelot (2011) et Cernusak & English (2015).

L'utilisation conjointe de ces deux paramètres apparaît donc complémentaire lors de l'étude de la réponse d'un arbre aux variations climatiques. Cependant, les études précédemment réalisées n'ont pas intégré les différences qui pourraient exister entre l'aubier et le duramen d'une part, et, le bois initial et le bois final d'autre part, dans les relations entre les variations de $\delta^{13}\text{C}$ et les variations climatiques.

En outre, cette thèse porte principalement sur les variations de $\delta^{13}\text{C}$ suite à la carbonisation, afin de mieux contraindre son utilisation comme paramètre de reconstructions du climat à partir des charbons archéologiques. Il a donc été nécessaire de choisir un arbre d'étude à partir duquel réaliser des expériences de carbonisation. L'influence du climat sur la croissance de

l'arbre sélectionné est caractérisée (1) par les corrélations entre les variables anatomiques (largeur de cerne, largeurs du bois initial et final) et les variables climatiques et (2) par les corrélations entre le $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial et final et les variables climatiques. L'effet de la carbonisation sera étudié, partie IV, en comparant le $\delta^{13}\text{C}$ des mêmes cernes avant et après carbonisation. L'influence de la carbonisation sur le calcul de la réponse de l'arbre au climat est évaluée à partir des corrélations avec les variables climatiques.

Pour ce faire, dans une première partie, une étude des variations interannuelles et saisonnières de la croissance radiale de plusieurs chênes de la station des Cagouillères a été réalisée afin de sélectionner un arbre en vue des expériences de carbonisation.

En deuxième partie, une étude des variations interannuelles et saisonnières du $\delta^{13}\text{C}$ a été réalisée en complément de celles des largeurs de cernes.

En troisième partie, l'influence du climat sur l'individu choisi est estimée par l'étude des corrélations entre les variables de croissance et les variables climatiques.

Afin de permettre au lecteur une compréhension aisée des différents compartiments du bois étudiés, et des différentes variabilités testées, le schéma suivant les représente (Figure III-72) :

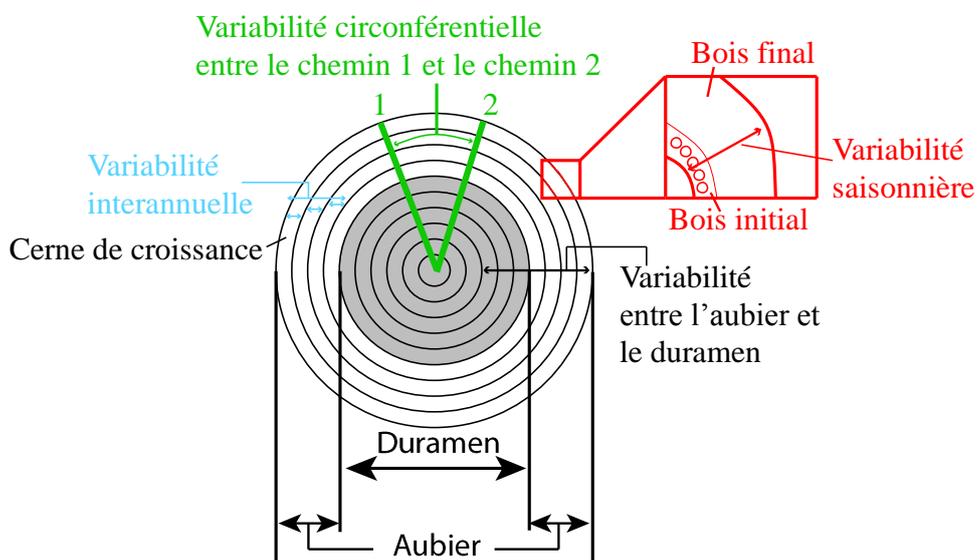


Figure III-72- Schéma représentant les différents compartiments du bois que sont l'aubier et le duramen d'une part, et le bois initial et le bois final d'autre part, ainsi que les différentes variabilités testées au cours de cette étude.

III.1.) Croissance radiale et climat

L'étude dendroclimatique de la station des Cagouillères vise à comprendre comment le climat influence la croissance radiale des chênes et quelles sont les variables dendrologiques (largeur des cernes, du bois final, du bois initial ; texture) qui y sont le plus sensibles.

III.1.1.) Croissance radiale de l'arbre C

III.1.1.a.) Croissance radiale des chênes de la station des Cagouillères

Les largeurs de cerne ont été mesurées sur 3 rondelles prélevées sur 3 chênes de la parcelle des Cagouillères (arbre A, B, C). Ces mesures permettent de suivre la croissance radiale des arbres échantillonnés (Figure III-72).

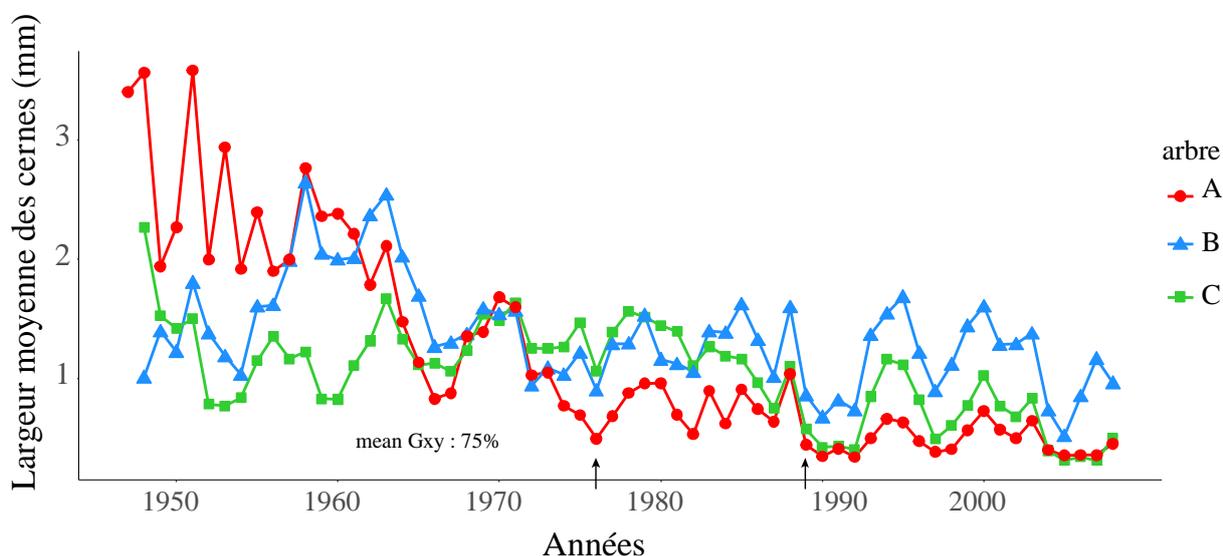


Figure III-73- Dendrochronologie représentant la largeur des cernes (moyenne de 4 chemins de mesures) des arbres A, B et C de la parcelle des Cagouillères. Les flèches noires pointent les années caractéristiques.

Les largeurs de cerne des 3 chênes de la station sont comprises entre 0,30 et 3,62 mm avec une médiane à 1,14 mm. Cette gamme de variation est cohérente avec les valeurs généralement mesurées chez le chêne à feuillage caduc en France ((Durost et al., 2008a: 0,51 à 4,52 mm sur des chênes historiques (230 av. J.-C à 189 ap. J.-C); Lebourgeois et al., 2004 : 0,53 à 1,84 mm sur des chênes actuels).

Les largeurs de cerne varient dans le temps, aussi bien d'une année sur l'autre, que sur le long terme avec une diminution au cours du temps. Cette diminution peut être nommée "décroissance biologique", elle correspond au fait qu'au cours du temps même si la quantité de bois formé par l'arbre reste à peu près constante, elle est répartie sur une surface toujours plus importante (Cox and Stuart test, $p < 0,05$ pour les 3 arbres ; Fritts, 1976). Par ailleurs, la largeur de cerne diminue lorsque l'âge augmente et lorsque la densité de peuplement s'accroît. Elle est

donc interprétée ici à la lumière du passé sylvicole de la station qui a été exploitée en taillis puis laissée à l'abandon, il y a une soixantaine d'années, soit au début de la croissance des arbres étudiés. L'abandon des pratiques sylvicoles a induit une densité élevée du peuplement. Le traitement en taillis et sa densification liée à son abandon a 2 principaux effets sur la croissance radiale : (i) une très forte poussée de croissance durant les premières années provoquant des largeurs de cernes importante mais en diminution rapide (principalement visible pour les arbres A et C), (ii) une augmentation de la compétition interindividuelle au cours du temps. Ces deux effets participent, en plus de la décroissance biologique naturelle, à la baisse progressive des largeurs de cerne des arbres étudiés (Deforce and Haneca, 2015; Girardclos et al., 2017 ; 2012).

Pour les 3 chronologies étudiées, les années de sécheresse de 1976 et 1989 sont bien marquées par une épaisseur de cerne minimale (Figure III-73 flèches). Ces années ont été reconnues comme *années caractéristiques*¹⁶ car elles ont été rapportées dans le registre bibliographique comme impactant la croissance des arbres et notamment le chêne en France (Lebourgeois, 2006; Schweingruber and Nogler, 2003). Ces deux années sont des années ayant eu un printemps et un été très sec et très chaud. L'année 1989 est suivie de trois autres années présentant des déficits hydriques et des chaleurs importantes, la croissance radiale des chênes est de ce fait restée faible durant ces 3 années. Ces années caractéristiques ont permis, ici, de vérifier la synchronisation temporelle des chronologies.

Une analyse fine des 3 séries temporelles est indispensable afin, dans un premier temps, d'étudier les autocorrélations des 3 chronologies ce qui permet d'explorer la périodicité du fonctionnement cambial, et, ainsi, de déterminer la présence possible d'arrière-effets. Les arrière-effets correspondent aux effets physiologiques des saisons des années précédentes sur la croissance du cerne de l'année en cours. Dans un second temps, les analyses visent à déterminer si les chronologies sont synchrones et quelles sont leurs corrélations.

- La série A, chronologie des largeurs de cerne de l'arbre A, présente une autocorrélation résiduelle significative pour les ordres 1 à 12 (Figure III-74a). Ceci signifie que, pour la série A, lorsqu'on la décale de 1 à 12 années, et qu'on teste les corrélations entre la série décalée et celle non décalée, elles sont significatives.

Le corrélogramme des autocorrélations partielles montre que l'autocorrélation des ordres 3 à 12 est la résultante de l'autocorrélation d'ordres 1 et 2, l'ordre 2 étant à la limite de la significativité (Figure III-74b). Ceci signifie qu'en fait, les corrélations significatives trouvées entre la série décalée de 2 à 12 ans et celle non décalée, résulte de la corrélation principale existante entre la série décalée d'un an et celle non décalée, et appelée autocorrélation d'ordre

¹⁶ Une année caractéristique est une année ou au moins 75% des arbres présente une croissance radiale inférieure ou supérieure d'au moins 10% par rapport à l'année précédente.

1. Cette autocorrélation d'ordre 1 est très élevée avec une valeur de 0,8 indiquant pour l'arbre A une forte contribution de l'année n-1 dans la croissance de l'année n, et donc la présence d'arrière-effets (Lebourgeois A., 2008).

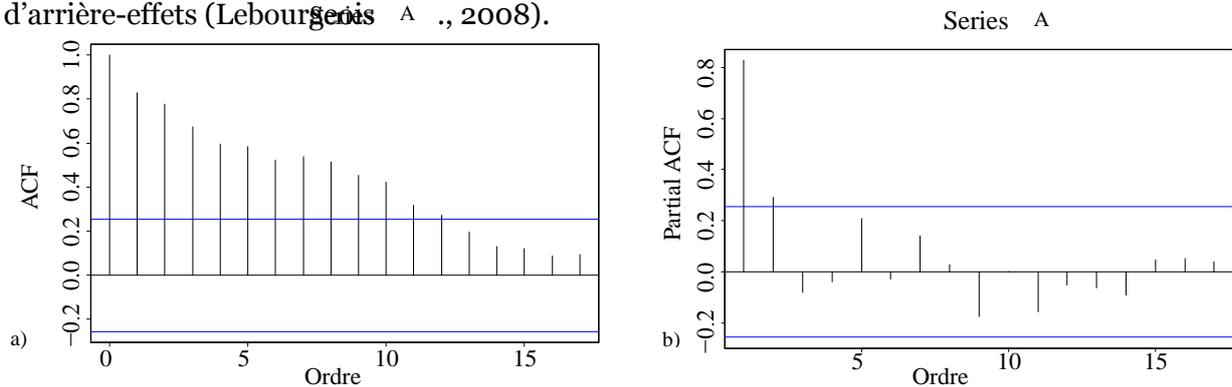


Figure III-74- a) Corrélogramme de l'autocorrélation de la série A. b) Corrélogramme de l'autocorrélation partielle de la série A. Ligne bleue : seuil de significativité ($\alpha=0,05$)

Pour les séries B et C, le principe est le même et les résultats sont donc présentés plus succinctement.

- Pour la série B l'autocorrélation résiduelle est significative pour les ordres 2 à 4 (Figure III-75a). Les autocorrélation partielles montrent que l'autocorrélation des ordres 2 à 4 est la résultante de l'autocorrélation d'ordre 1 (Figure III-75b). L'autocorrélation d'ordre 1 est de 0,7.

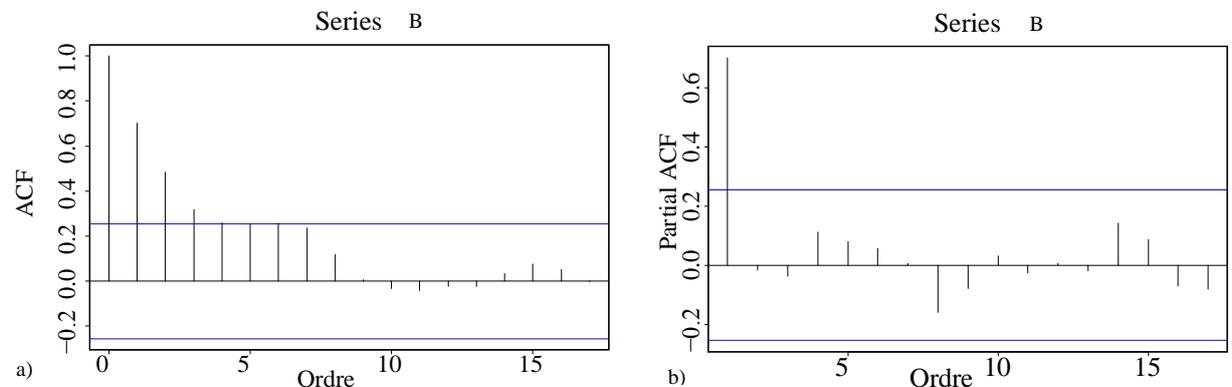


Figure III-75- a) Corrélogramme de l'autocorrélation de la série B. b) Corrélogramme de l'autocorrélation partielle de la série B. Ligne bleue : seuil de significativité ($\alpha=0,05$).

- Les autocorrélation résiduelles de la série C sont significatives pour les ordres 2 à 8 (Figure III-76a). Les autocorrélation partielles indiquent que les autocorrélation significatives des ordres 2 à 8 (excepté 5 qui se situe à la limite de significativité) sont la résultante de l'autocorrélation d'ordre 1 (Figure III-76b). Cette autocorrélation d'ordre 1 est de 0,8.

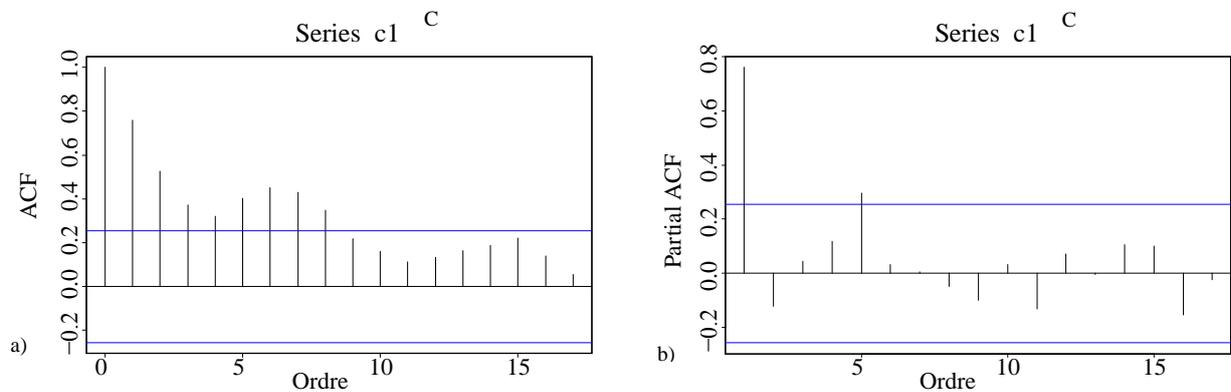


Figure III-76- a) Corrélogramme de l'autocorrélation de la série C. b) Corrélogramme de l'autocorrélation partielle de la série C. Ligne bleue : seuil de significativité ($\alpha=0,05$).

Les séries A, B et C présentent donc une autocorrélation principale sur l'ordre 1.

Les tests de synchronisation des chronologies montrent un coefficient moyen de Gleichlauefigkeit de 75% (Figure III-73). Cette valeur indique que les 3 chronologies sont synchrones (Treydte et al., 2001). Les tests de corrélation montrent pour les chronologies A et B un Rho de 0,6 ; pour les chronologies A et C un Rho de 0,4 et pour les chronologies C et B un Rho de 0,5 avec à chaque fois une corrélation significative $p < 0,05$ (Figure III-77). Les trois séries sont donc intercorrélées significativement, et la valeur moyenne de cette intercorrélation est de 0,5 ce qui est en accord avec les études de Lebourgeois et al. (2008) et Weigl et al. (2008) effectuées sur des chênes en Europe.

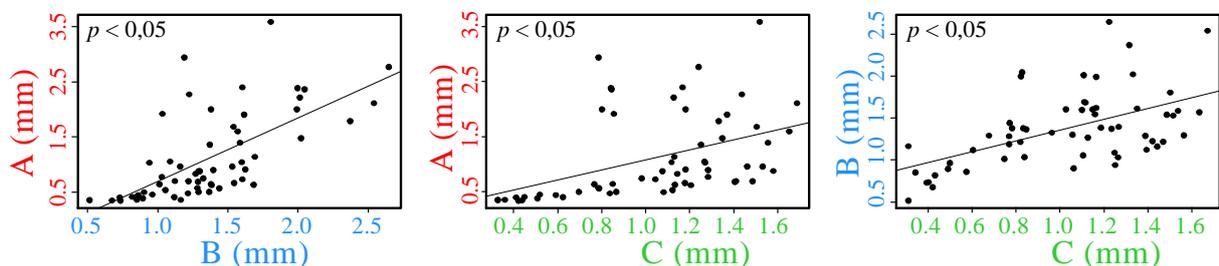


Figure III-77- Corrélations entre les chronologies de largeurs de cerne des 3 arbres étudiés. Le trait noir représente la courbe de tendance linéaire indiquant graphiquement la tendance du nuage de point.

L'autocorrélation moyenne de premier ordre, qui sert à déterminer la présence d'arrière-effets, est de 0,8 avec des valeurs presque identiques entre les trois arbres, et correspond à une valeur classique pour des chênes caducifoliés en France (Lebourgeois et al., 2004). L'existence de ces arrière-effets de l'année $n-1$ a déjà été documentée chez le chêne (synthétisé par Bréda et al., 2006). Les cernes de chênes sont constitués de deux parties, le bois initial et le bois final. Le bois initial est formé principalement à partir des réserves accumulées par l'arbre l'année précédente. Le bois final est lui formé principalement à partir des assimilats photosynthétiques produits une fois le débourrement de l'arbre effectué (aux alentours du mois de mai). Cette utilisation des réserves, pour la constitution du bois initial, a non seulement une incidence sur la périodicité de la croissance radiale, mais également sur les variations isotopique ($\delta^{13}C$)

enregistrées. En outre, l'utilisation des réserves pour le bois initial à une influence sur les relations entre les variations climatiques et les largeurs de cerne. Il est donc important de considérer les variations du climat de l'année n-1, en complément de celles de l'année n, car elles influencent la constitution des réserves par l'arbre.

Les trois arbres présentent donc des variations de croissance radiale cohérentes entre elles et semblent pouvoir ainsi être considérées comme représentatives de celles de la parcelle des Cagouillères. De ce fait, lors d'une étude des variations de croissance radiale, il semble que la prise en compte d'une seule chronologie parmi les trois suffise.

En outre, les trois séries chronologiques présentent une sensibilité moyenne (*Mean Sensitivity MS*) de 0,222. Cette valeur est proche de celle de l'ensemble des chênes étudiés par Lebourgeois (2006) ; $MS=0,231$, et indique que la croissance radiale des 3 chênes est sensible aux variations climatiques.

L'arbre C ne dispose pas de bois de tension. Cette qualité est importante car le bois de tension est susceptible d'entraîner des déviations systématiques du $\delta^{13}C$ du fait d'une biochimie différente (Andersson-Gunnerås et al., 2006; Bentum et al., 1969; Pilate et al., 2004). Cet arbre a donc été choisi comme référence pour être échantillonné cerne à cerne (différenciation bois initial, bois final) avant et après carbonisation. Une étude dendrochronologique puis une étude dendroclimatique ont donc été menées sur cet arbre.

III.1.1.b.) Dendrochronologie de l'arbre C

Une étude dendrochronologique a été menée sur une rondelle issue de l'arbre C prélevée à 1,3 m de hauteur afin de comprendre comment varient les largeurs de cerne de cet arbre et ensuite tester les liens entre variables climatiques et variables dendrochronologiques. 8 chemins de mesures ont été pratiqués sur la rondelle (voir Chapitre II) le long desquels les largeurs de cerne ont été mesurées (Figure III-78).

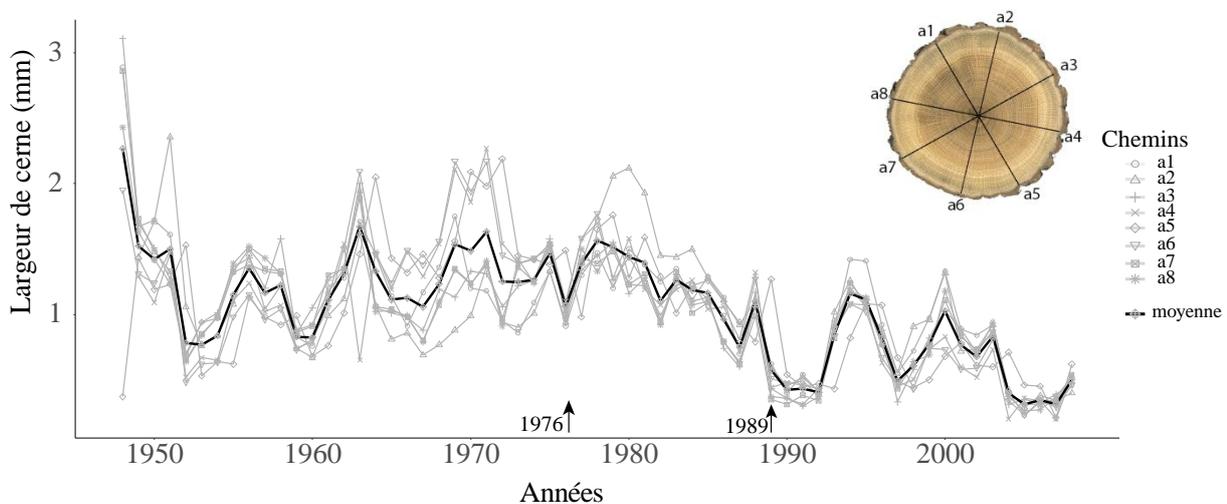


Figure III-78- Chronologie des largeurs de cerne des 8 chemins de la rondelle C.

Les largeurs de cerne de l'arbre C sont comprises entre 0,23 et 3,11 mm avec une médiane à 1,02 mm. L'ensemble des chemins de mesure montre une tendance à la diminution dans le temps (Cox and Stuart test, $p < 0,05$ pour les 8 chemins). Les années caractéristiques de 1976 et 1989 se retrouvent sur les 8 chemins. La synchronisation des variations interannuelles des 8 chemins est élevée avec des corrélations presque toujours supérieures à 0,6 (Figure III-79). Les largeurs de cernes présentent donc une faible variabilité circonférentielle. Ces corrélations présentent néanmoins une certaine variabilité puisqu'elles s'étalent de 0,5 à 0,9. Les plus faibles corrélations sont enregistrées entre le chemin a5 et ses chemins opposés. Cette forte synchronisation des séries chronologiques de largeur de cerne, mesurées sur des chemins d'une même rondelle de bois de chêne, est cohérente avec ce qui a été montré sur des chênes à feuillage caduc en France par Mérian (2012). En conséquence, quel que soit le chemin de mesure, ses variations interannuelles semblent être représentatives des autres chemins, et donc des variations physiologiques et environnementales subies par l'arbre. De ce fait, lors de l'étude des variations de croissance d'un chêne, les mesures peuvent se faire sans privilégier une orientation particulière.



Figure III-79- Matrice de corrélation des largeurs de cerne des 8 chemins de l'arbre C.

Parallèlement à l'étude des largeurs de cerne, la mesure des largeurs du bois initial et du bois final a été réalisée afin de tester les différences entre ces compartiments du cerne. Les variations chronologiques des trois variables mesurées sont présentées Figure III-80.

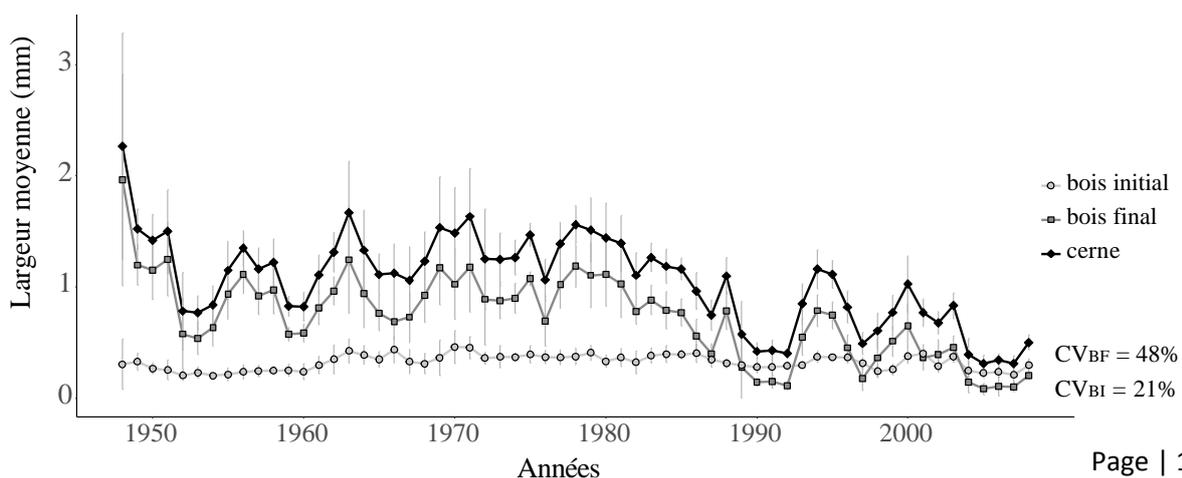


Figure III-80- Chronologie des valeurs moyennes (n=8) des largeurs de cerne, de bois final et de bois initial. Les barres d'erreur représentent le minimum et le maximum. CV correspond au coefficient de variation du bois final (BF) ou du bois initial (BI).

Les largeurs de bois final sont comprises entre 0,03 et 2,7 mm avec une médiane à 0,74 mm. Celles du bois initial sont comprises entre 0,05 et 0,67 mm avec une médiane à 0,31 mm. Ces données sont semblables à celles obtenues par Lebourgeois et al. (2004) et Gonzalez et Eckstein (2003). L'épaisseur du bois final présente une tendance à la diminution (Cox and Stuart test, $p < 0,05$) reflétant la décroissance biologique et la transformation du taillis en futaies. Le bois initial est lui relativement constant n'apparaît donc pas concerné par la décroissance biologique (Cox and Stuart test, $p > 0,05$). Les variations interannuelles de croissance radiale (largeur de cerne totale) semblent être principalement le reflet des largeurs du bois final (coefficient de variation de 48% pour le bois final et 21% pour le bois initial) (Michelot et al., 2011). Le coefficient de variation représente la moyenne divisée par l'écart-type de l'ensemble de la chronologie et permet d'avoir une approximation du taux de variation au sein de la chronologie. Ces coefficients de variations sont deux fois plus élevés que ceux trouvés par Michelot et al. (2011) sur des chênes caducifoliés de la forêt de Fontainebleau étudiés sur la même période de temps. Ceci tendrait à indiquer une forte variabilité interannuelle de la croissance radiale de l'arbre C, aussi bien pour le bois final que pour le bois initial. Cette différence de variabilité peut refléter, (i) la différence de climat entre Fontainebleau et Les Cagouillères, (ii) des conditions stationnelles différentes, (iii) une meilleure réponse au climat de l'arbre C.

Les 8 chemins de bois final co-varient fortement avec des corrélations toujours significatives et supérieures à 0.6. Ceux du bois initial sont plus variable avec parfois des corrélations non significatives (Figure III-81). Les largeurs de bois final et de bois initial présentent cependant toutes deux une faible variabilité circonférentielle. De ce fait, lors de l'étude des largeurs de bois initial et de bois final d'un chêne, la prise en compte d'une direction particulière de mesure ne semble pas nécessaire même si pour le bois initial il y a une variabilité circonférentielle plus importante.

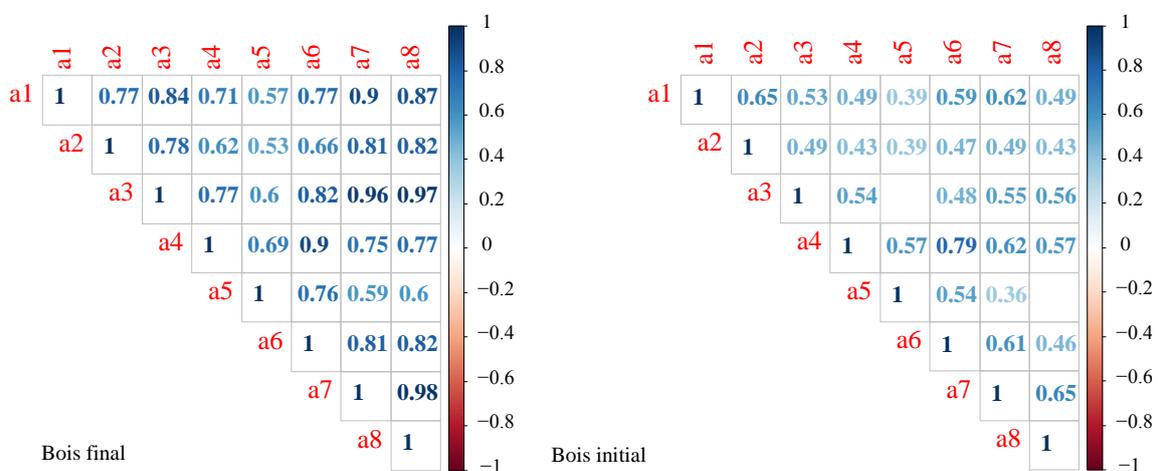


Figure III-81- Matrice de corrélation des 8 chemins de l'arbre C pour le bois final et le bois initial.

La proportion de bois final dans le cerne (texture) a été déterminée pour chaque année et chaque chemin (Figure III-82). Ce paramètre peut être utilisé sur bois non carbonisé et carbonisé. Il n'est pas impacté par le retrait du bois lors de sa carbonisation et est utilisé en dendro-anthracologie.

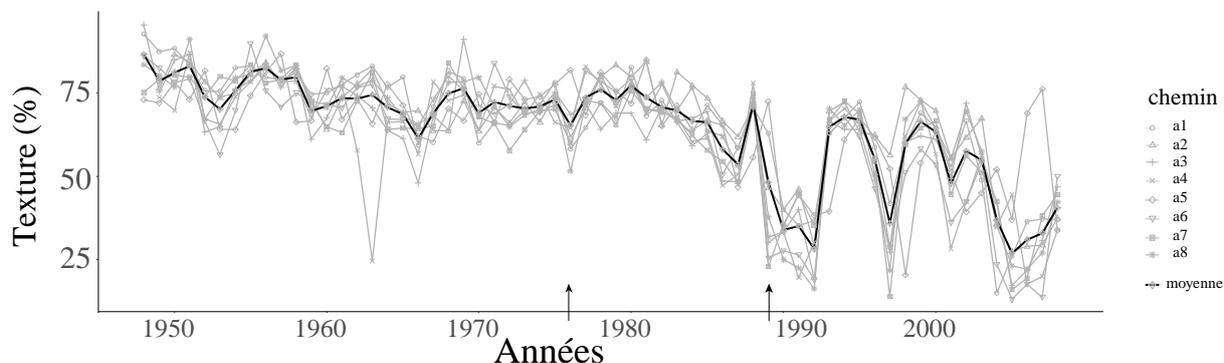


Figure III-82- Chronologie des textures des 8 chemins de mesure de l'arbre C. Les flèches représentent les deux années caractéristiques 1976 et 1989

La texture est comprise entre 13 et 90%. Les 8 chemins mesurés présentent une tendance à la diminution des valeurs de texture au cours du temps (Cox and Stuart test, $p < 0,05$). Ces résultats corroborent ceux de Lebourgeois et al. (2004). Le début de la chronologie comprend des valeurs supérieures à 70% (1948-1958) qui diminuent progressivement vers des valeurs inférieures à 60% au cours des 60 premières années de la vie de l'arbre. Cette diminution de la texture au cours du temps est à mettre en relation avec les variations des largeurs de bois final, de bois initial et de cerne, le long de la chronologie. Ce sont principalement les largeurs de bois final qui diminuent au cours du temps, alors que celles du bois initial restent relativement constantes (Figure III-80), et ce sont aussi elles qui sont principalement responsables des variations des largeurs de cerne. La texture étant la proportion de bois final dans le cerne, si les largeurs de bois initial sont relativement constantes et que celles du bois final diminuent dans le temps, alors cela entraîne une diminution progressive de la proportion de bois final au cours du temps. Néanmoins, les variations de texture, contrairement aux variations de largeurs du bois final, ne tiennent pas compte de la forte diminution de croissance des premières années suite à la transformation du taillis en futaie.

Les deux années caractéristiques 1976 et 1989 sont visibles avec à chaque fois une forte diminution de la texture des cernes. Cette influence peut s'expliquer par la sensibilité de la texture au déficit hydrique, montrée par Lebourgeois et al. (2004). Les 8 chemins sont fortement corrélés (Figure III-83), montrant que les valeurs de textures présentent une faible variabilité circonférentielle.



Figure III-83- Matrice de corrélation des 8 chemins de l'arbre C pour la texture.

L'étude des relations entre les paramètres dendrologiques de l'arbre C (largeur de cerne, largeur de bois final, largeur de bois initial, texture, Figure III-84) permet de tester leur interdépendance.

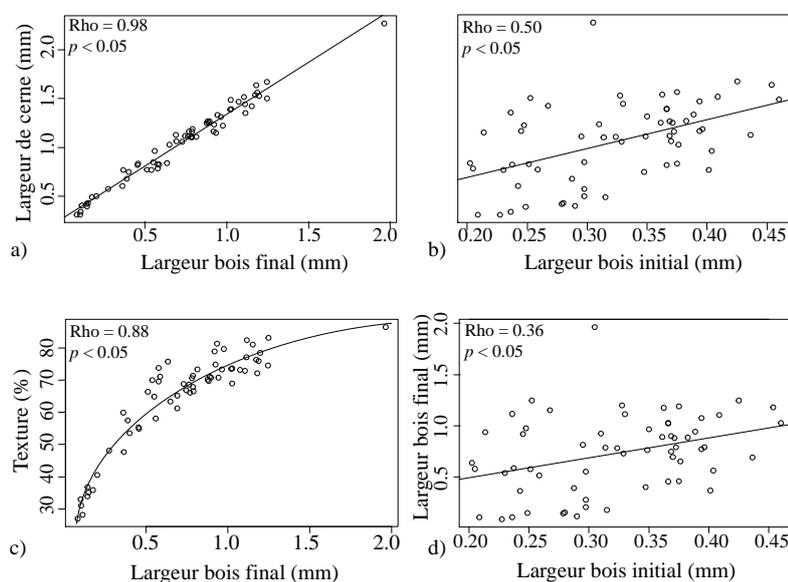


Figure III-84- Etude des relations entre les différentes variables dendrologiques de l'arbre C.

L'étude des corrélations entre les largeurs de cerne et celles du bois final montre une très forte dépendance entre ces deux variables alors que la corrélation entre les largeurs de cerne et celles du bois initial, bien que significative, est presque 2 fois moins importante (Figure III-84a.b.). Ceci tend à confirmer le fait que les variations de croissance radiale de l'arbre sont principalement le reflet de celles du bois final. Les largeurs du bois final et celles du bois initial sont faiblement corrélées, mais cela reste significatif (Figure III-84d.). Cette influence de la largeur du bois initial sur la largeur du cerne de l'arbre C (Figure III-84b) peut être étudiée à la lumière de l'importance des autocorrélations d'ordre 1 trouvées lors de l'étude des chronologies de largeur de cerne des 3 chênes de la parcelle des Cagouillères. En effet, ces deux informations mettent en évidence un même processus physiologique, qui correspond à l'existence d'arrière-effets importants chez l'arbre C. Ces arrière-effets influencent

principalement le bois initial, qui est avant tout constitué à partir des réserves accumulées par l'arbre l'année précédente.

La texture est corrélée avec la largeur du bois final et montre la présence d'un plateau pour les largeurs de bois final importantes (Figure III-84c.). Ceci montre que les variations de texture dépendent de celles des largeurs de bois final, sans pour autant que cette dépendance soit exclusive. Ces deux variables dendrologiques enregistrent donc probablement différemment les variations environnementales. Le plateau des valeurs de textures pour les valeurs de bois final élevées pourrait être l'expression de la limite physiologique de l'arbre C dans sa capacité à produire une proportion maximale de bois final au sein de ses cernes lors du début de sa croissance.

III.1.2.) Relation cerne - climat de l'arbre C et comparaison aux données dendroclimatiques

III.1.2.a.) Standardisation des séries chronologiques

Préalablement à l'étude dendroclimatique, les chronologies de largeur de cerne, de largeur de bois final et de bois initial ont été standardisées, afin de s'affranchir de la décroissance biologique et des effets micro-environnementaux (Figures III-85). Cette standardisation (basée sur la méthode de Mérian, 2012) permet d'obtenir des indices de croissance sans dimension, de variance homogène et centrés sur 1.

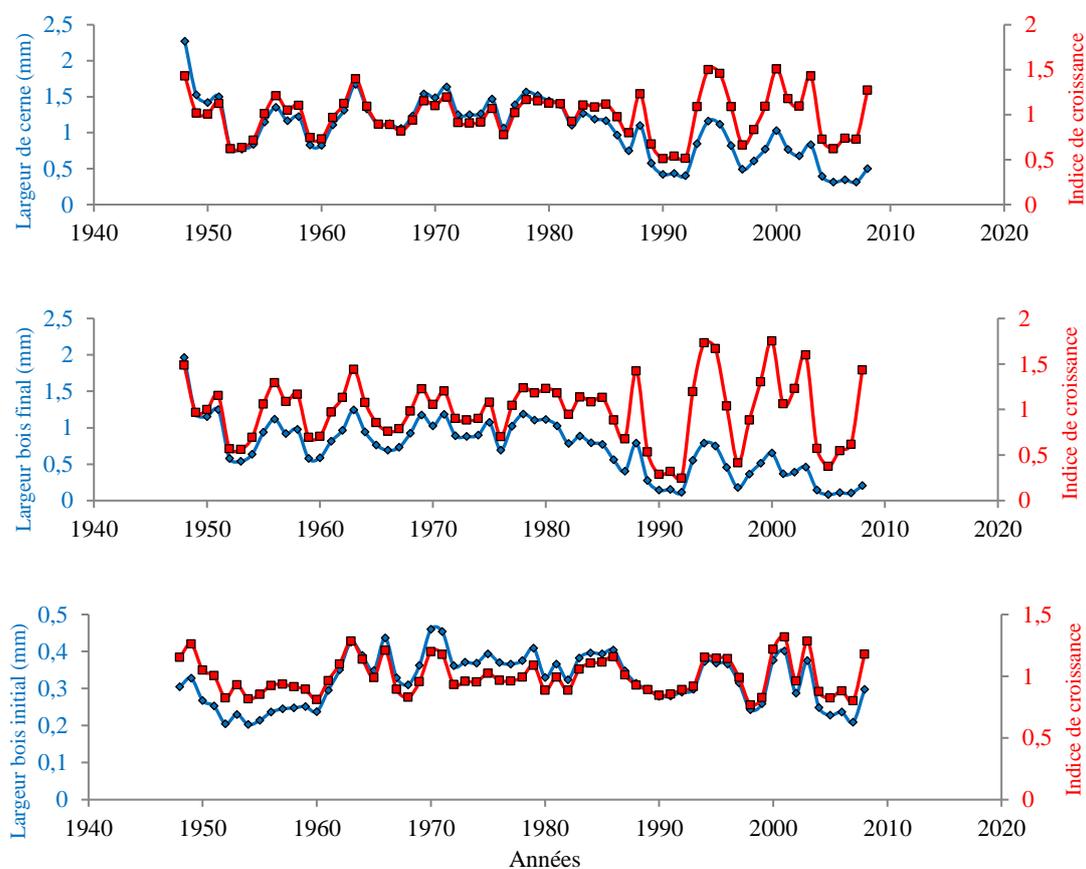


Figure III-85- Variations des indices de croissances (rouge) et des variables dendrologiques (bleu).

Il est possible, à partir de ces indices de croissance, de tester les relations précédemment montrées entre les différentes variables dendrologiques prises en compte (Figure III-86), afin de tester l'effet de la standardisation sur les relations montrées précédemment.

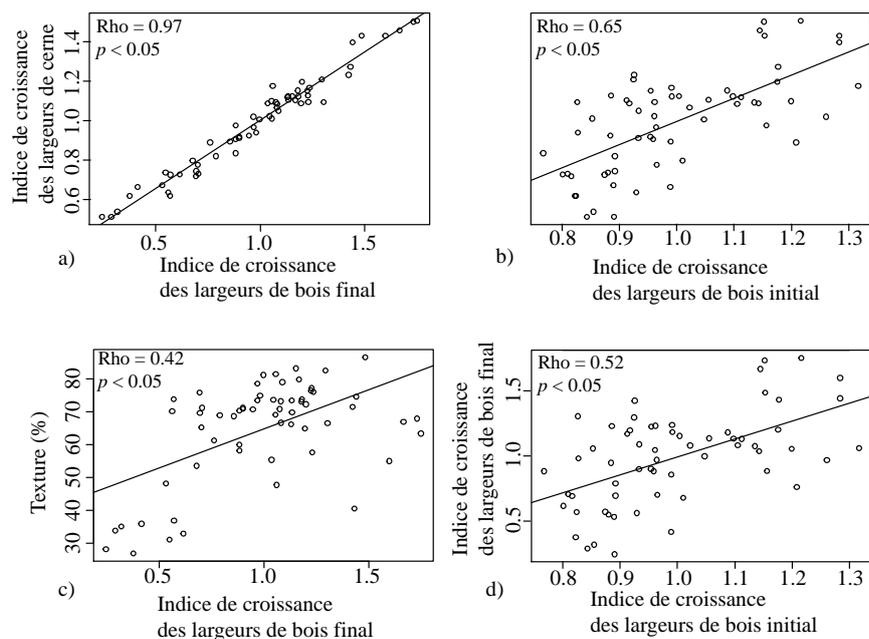


Figure III-86- relations entre les différentes variables dendrologiques standardisées de l'arbre C.

On retrouve après standardisation le lien entre les largeurs de cerne et celles du bois final avec une valeur de corrélation équivalente (Figure III-84a et III-86a). La corrélation entre les largeurs de cerne et celles du bois initial est plus importante avec une corrélation passant de 0,5 à 0,6, et celle du lien entre les largeurs de bois final et celles de bois initial l'est également avec une corrélation passant de 0,4 à 0,5 (Figure III-84bd et III-86bd), soit des valeurs supérieures à celles de l'étude de Kerne et al. (2013). La standardisation supprime des variables (décroissance biologique et variations micro-environnementales) qui impactaient différemment le bois initial, le bois final et le cerne total. Les paramètres étudiés montrent donc, une fois affranchi de l'effet de ces variables, des corrélations différentes, et ici, plus fortes, entre eux.

Le lien entre la texture et les largeurs de bois final est quant à lui transformé, avec la disparition de la fonction logarithmique et une corrélation très abaissée passant de 0,9 à 0,4. La texture étant déjà une forme de standardisation, aucune autre correction ne lui a été appliquée. De ce fait, sa mise en relation avec les largeurs de bois final, qui ont été standardisées, montre une corrélation différente et moindre entre les deux variables. Ceci signifie que la décroissance biologique et les variations micro-environnementales telles que la transformation du taillis en futaie influencent différemment la texture et les largeurs de bois final. Ceci est en accord avec l'absence de baisse rapide des valeurs de texture au cours des premières années contrairement à celle des largeurs de bois final.

III.1.2.b.) Influence du climat sur l'arbre C

L'étude des variations des différents paramètres dendrologiques, avant et après standardisation, avec 4 régresseurs climatiques mensuels (température moyenne, cumul des précipitations, cumul d'ensoleillement et humidité relative moyenne) permet d'identifier les paramètres climatiques qui influencent le plus l'arbre d'étude, et les variables dendrologiques qui y répondent le mieux (Figure III-87).

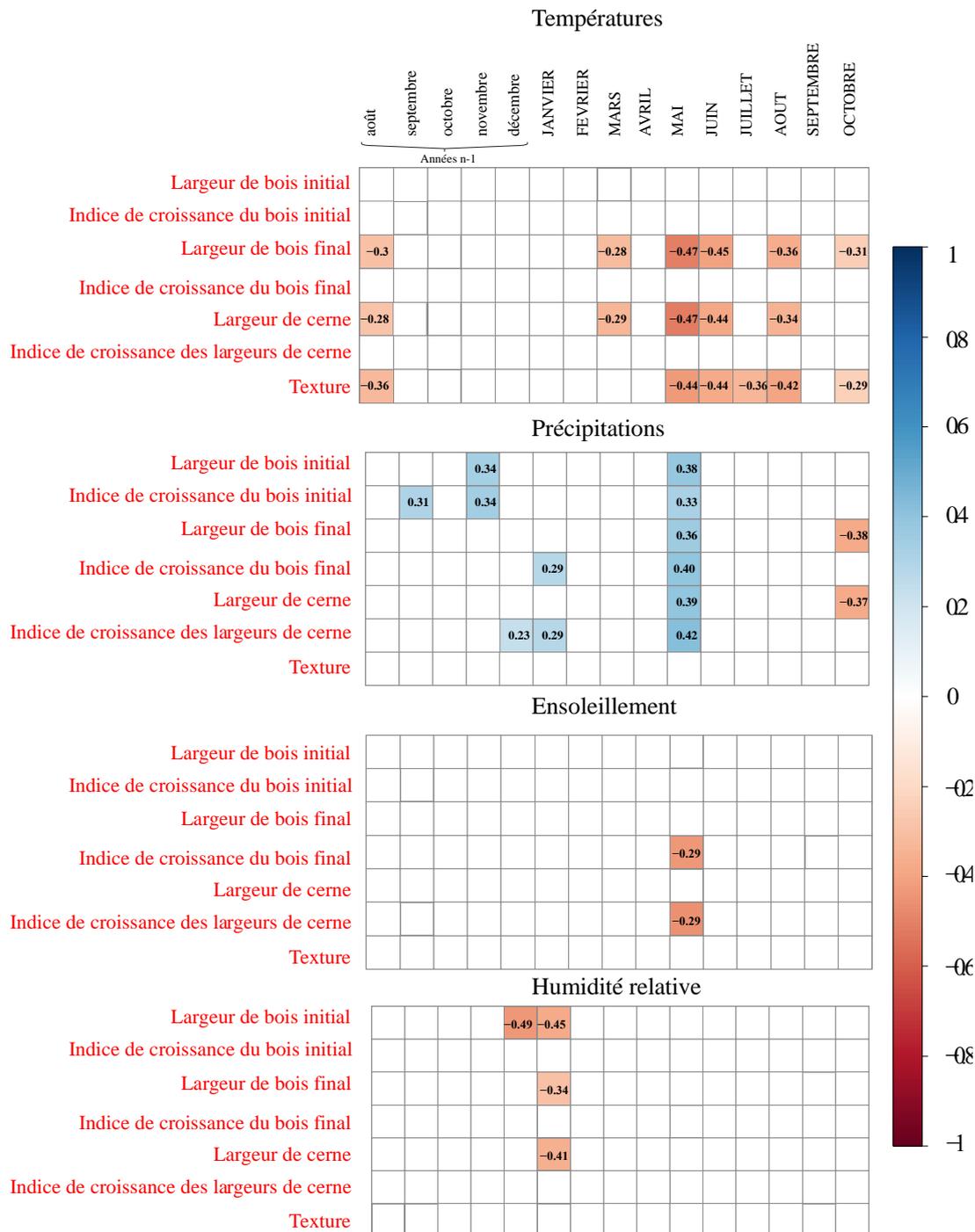


Figure III-87- Matrice de corrélations entre les régresseurs climatiques et les différentes variables dendrologiques

Les températures moyennes mensuelles constituent le régresseur climatique ayant le plus d'influence sur les variables dendrologiques testées dans cette étude. Les températures influencent significativement les largeurs de cerne, les largeurs de bois final et la texture avec un impact plus important sur les deux dernières variables (Figure III-87). Cette influence a principalement lieu durant la période de végétation (Mai-Août) ce qui corrobore les études précédentes (Michelot et al., 2011 ; Kern et al., 2013). C'est durant cette période que la croissance radiale est la plus forte. De façon simplifiée, une température trop élevée provoque une baisse de la photosynthèse de par la fermeture des stomates et la diminution des échanges gazeux. Cette baisse de la photosynthèse entraîne une baisse de la production d'assimilats et donc une diminution de la production de matière organique. Cette diminution entraîne, *in fine*, une diminution de la largeur du cerne (Gennaretti et al., 2017). L'importance des arrière-effets sur l'arbre C, est, ici, visible avec l'effet du mois d'août de l'année n-1 sur la croissance du cerne, du bois final et de la texture, comme déjà rapporté par Bréda et al. (2006) et Michelot et al. (2011). En effet, le bois final, bien que principalement formé à partir des assimilats produits l'année n, utilise une fraction des réserves accumulées l'année n-1 pour se constituer. Si ces réserves sont très faibles, du fait d'une année n-1 où les températures trop élevées ont restreint leur formation, la quantité de matière organique produite l'année n sera réduite ainsi que la largeur des cernes, du bois final et la texture.

Les variables standardisées par la méthode de l'exponentielle négative et de la spline cubique ne répondent pas aux variations de température. Etant donné que cette étude porte sur un seul individu, et que la variabilité interindividuelle est très élevée concernant ces variables, il semble que la méthode de standardisation choisie ne soit pas adaptée, même si elle est conseillée dans le cadre du chêne en Europe (Mérian, 2012).

Les précipitations ont un effet positif, et particulièrement marqué pour le mois de mai sur l'ensemble des variables testées, hormis la texture, avec une forte influence sur les largeurs de bois final standardisées et les largeurs totales des cernes standardisées (Figure III-16). Cette influence peut être interprétée conjointement avec celle des températures, et indique qu'un fort déficit hydrique (température élevée et précipitations faibles) durant la période de végétation ralentit la croissance radiale de l'arbre C. Les études de Mérian (2012), Lebourgeois et al. (2004), Lebourgeois, (2006) et Michelot et al. (2011) montrent que le déficit hydrique durant la période de végétation impacte négativement la croissance radiale des chênes à feuillage caduque en France. L'arbre C est influencé par les mêmes facteurs, sa variabilité individuelle est donc suffisamment limitée et ses variations de croissance sont représentatives de celles des chênes caducifoliés en France. Les précipitations de l'année n-1 influencent significativement la croissance du bois initial de l'année n. En effet, comme montré par Barbaroux et Bréda (2002) et Hoch et al. (2003), des conditions sèches en automne peuvent

gêner la production de réserve et ainsi impacter la reprise de la croissance l'année suivante. La texture de l'arbre C ne semble pas influencée par les variations des précipitations, contrairement à ce qui a été observé par Lebourgeois et al. (2004) sur des chênes en France. Il est cependant important de prendre en compte que cette étude est menée sur un seul individu, la variabilité interindividuelle, même faible comme c'est le cas entre les chênes de la parcelle des Cagouillères, pouvant expliquer cette différence.

L'ensoleillement influence peu de variables dendrologiques, avec un effet significatif uniquement sur les largeurs de cerne et de bois final standardisées, et ce, seulement pour le mois de mai. Un trop fort ensoleillement semble avoir un effet négatif sur la croissance, probablement car il est associé à une température élevée aboutissant à la fermeture des stomates et à l'arrêt de la croissance (Souza et al., 2005).

L'humidité relative hivernale influence négativement la croissance radiale mais cette influence n'est visible que sur les largeurs non standardisées, à l'exception de la texture.

En conclusion, ce sont les largeurs de bois final et la largeur de cerne qui sont les variables dendrologiques répondant le plus aux variations climatiques concernant l'arbre C choisi comme témoin. Cette étude comparative entre les relations des paramètres dendrologiques, standardisés ou non, avec certains paramètres climatiques est à interpréter à la lumière du fait qu'en dendro-anthracologie, les paramètres dendrologiques ne sont pas standardisés. Le fait que même sans standardisation, certains répondent aux variations climatiques indique qu'une standardisation, si elle améliore dans la majorité des cas les relations entre les variations climatiques et les variations dendrologiques, ce ne semble pas être toujours le cas.

La texture est le seul paramètre dendrologique à être utilisable aussi bien sur bois non carbonisé que sur charbons. Les valeurs de texture de l'arbre C ne semblent sensibles qu'aux variations de température. De ce fait, il est intéressant d'essayer d'utiliser un autre proxy climatique utilisable aussi bien sur le bois que sur les charbons. Le $\delta^{13}\text{C}$ en est un, à condition de contraindre au mieux un possible impact de la carbonisation sur ses valeurs.

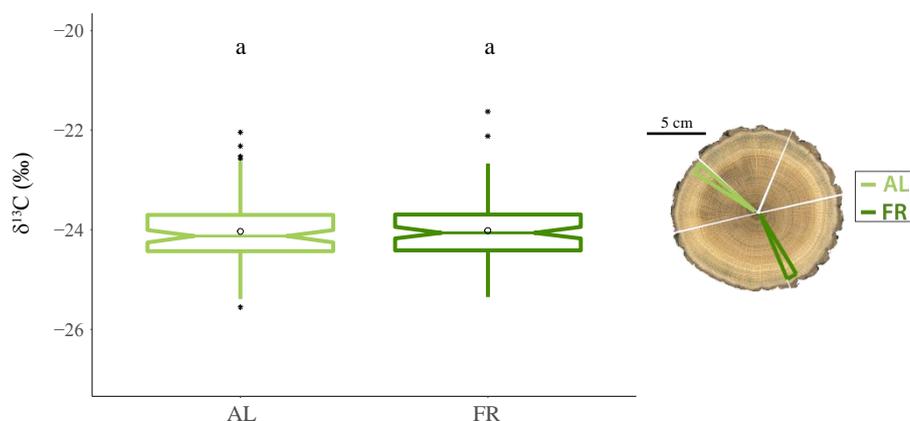
III.2.) Relation $\delta^{13}\text{C}$ - climat de l'arbre C et comparaison aux données dendroclimatiques

L'étude des variations circonférentielles, interannuelles et saisonnières du $\delta^{13}\text{C}$, avec la prise en compte de l'aubier et du duramen, vise d'une part à déterminer leurs gammes de valeurs et leurs variations chronologiques et, d'autre part, à tester les relations que les variations chronologiques de $\delta^{13}\text{C}$ peuvent avoir avec les variations de certains paramètres climatiques.

III.2.1.) $\delta^{13}\text{C}$ du bois non carbonisé

III.2.1.a.) Prise en compte des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ interannuelles et saisonnière des deux chemins étudiés

Deux chemins de mesures opposés (AL et FR) ont été réalisés sur la rondelle, avec un fraisage différencié du bois initial et du bois final afin de tester la variabilité circonférentielle de $\delta^{13}\text{C}$ entre les deux chemins. Les travaux de Francey (1981) et Leavitt et al. (2010) ont en effet montré qu'il pouvait exister une certaine variabilité circonférentielle du $\delta^{13}\text{C}$ dans le bois au sein d'un même cerne. Toutefois, ces travaux n'ont pas distingué les différents compartiments du bois que sont, l'aubier et le duramen d'une part, le bois initial et le bois final d'autre part. En outre, il semble, d'après ces études, que cette variabilité soit difficilement prédictible d'un cerne à l'autre, avec des chemins présentant parfois des valeurs supérieures ou parfois inférieures aux autres, l'ensemble des valeurs des différents chemins semblant, lui, être identique. Il apparaît donc intéressant d'étudier et de préciser la variabilité des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$, aussi bien circonférentielle, qu'entre les différents compartiments du bois.



La prise en compte de la totalité des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ interannuelles et saisonnières des deux chemins de prélèvement par les diagrammes de Tukey montre des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ comprises entre -25,6 et -21,6‰ avec une médiane à -24,1‰ (Figure III-88). Cette gamme est semblable à celles trouvées sur des chênes en climat tempéré sur une période équivalente (Robertson et al., 1997, -27‰/-22,5 ; Kern et al., 2013, -28,1‰/-22,3‰). L'ensemble des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des deux chemins, ainsi que leur étendue sont semblables (Kruskall Wallis test $p < 0,05$; Levne test $p < 0,05$). Cette absence de différence entre les deux ensembles de valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ le long de la circonférence d'une rondelle de bois, se retrouve dans les études réalisées par Francey (1981) et Sheu et al. (1996).

La similitude des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ montre que les assimilats photosynthétiques sont utilisés et répartis de manière analogue sur toute la circonférence de la rondelle. De ce fait, lors d'une étude portant sur l'ensemble des valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ du bois, aucune orientation du chemin de prélèvement ne semble à privilégier.

La rondelle de bois présente deux parties : le duramen et l'aubier. Le duramen et l'aubier présentent des caractéristiques physiques et chimiques différentes qui pourraient influencer les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ (Chapitre I). Nous avons donc étudié les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des deux chemins en distinguant ces deux compartiments (Figure III-89).

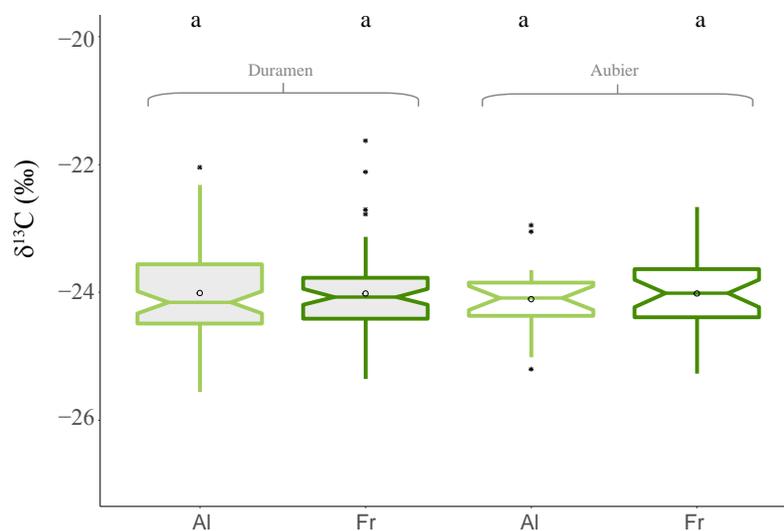


Figure III-89- Valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ des deux chemins de prélèvement en fonction de l'aubier et du duramen.

Le $\delta^{13}\text{C}$ de l'aubier, bois vivant servant à l'accumulation de réserves et à la conduction de la sève brute, et, du duramen, bois mort dépourvu de réserve et déshydraté au cœur du tronc, ne présentent pas de différences significatives que ce soit au sein d'un même chemin de mesure ou entre deux chemins de mesures (Kruskall Wallis test $p < 0,05$; Levne test $p < 0,05$). La duraminisation, qui correspond au dernier stade de formation du bois, ne semble donc pas

impacter significativement le $\delta^{13}\text{C}$. Cette étape fait intervenir certains processus physiologiques qui changent, en partie, la composition chimique du bois en le déshydratant et en le rendant, par exemple, plus résistant aux pathogènes par l'accumulation de tanin, de résine, et, de composés de faible poids moléculaire (Chapitre I). Ces processus ne semblent pas influencer le $\delta^{13}\text{C}$ du bois de l'arbre C, il est par contre possible que ces différences chimiques entraînent une réponse à la carbonisation différente, et donc un $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé différents entre ces deux compartiments, ce qui sera développé chapitre IV.

Au sein d'un cerne, il est aussi possible d'analyser les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial et du bois final (Figure III-90). Le $\delta^{13}\text{C}$ de ces deux compartiments du bois peut en effet présenter des différences (Helle et Schleser, 2004). La formation du bois initial et du bois final se suit dans le temps au sein d'un cerne. Le bois initial se forme entre avril et mai, et le bois final se forme entre mai et août pour le chêne caducifolié en France. De ce fait, ces deux parties du cerne n'utilisent pas les mêmes assimilats photosynthétiques comme substrat pour leur formation, et, leur signature en $\delta^{13}\text{C}$ est différente (Helle et Schleser, 2004). En théorie donc, au sein d'un même cerne, le $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial et celui du bois final peuvent présenter des différences.

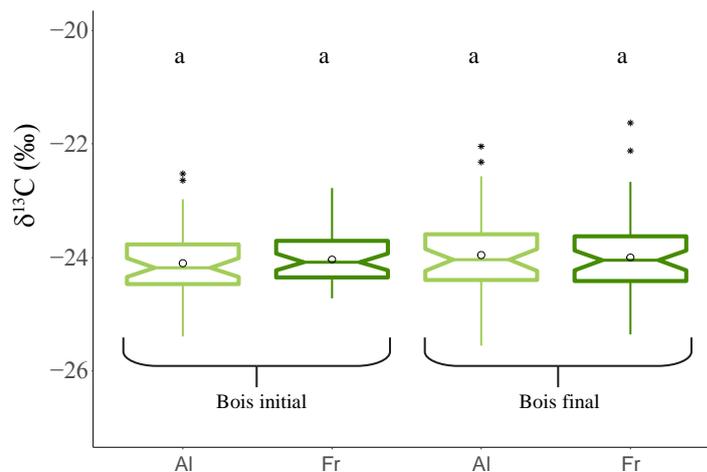


Figure III-90- Valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ des deux chemins de prélèvement en fonction du bois initial et du bois final.

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du bois final et du bois initial sont similaires entre eux et entre les deux chemins étudiés (Kruskall Wallis test $p < 0,05$; Levne test $p < 0,05$). En effet, la signature en $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique végétale, que ce soit pour le bois initial ou le bois final, a été modélisée sous la forme d'une même équation par Francey et Farquhar (1982), Farquhar et al. (1989), Chapitre I. Or, la prise en compte de l'ensemble des valeurs interannuelles et saisonnières de $\delta^{13}\text{C}$ sur l'ensemble de la rondelle (Figure III-91), permet de rendre compte de cette similitude de signal de $\delta^{13}\text{C}$ entre le bois initial et le bois final, en s'affranchissant de sa variabilité temporelle au sein d'un même cerne.

De même on observe aucune différence significative de $\delta^{13}\text{C}$ entre les différents compartiments étudiés Figure III-91 (Kruskall Wallis test $p < 0,05$; Levne test $p < 0,05$).

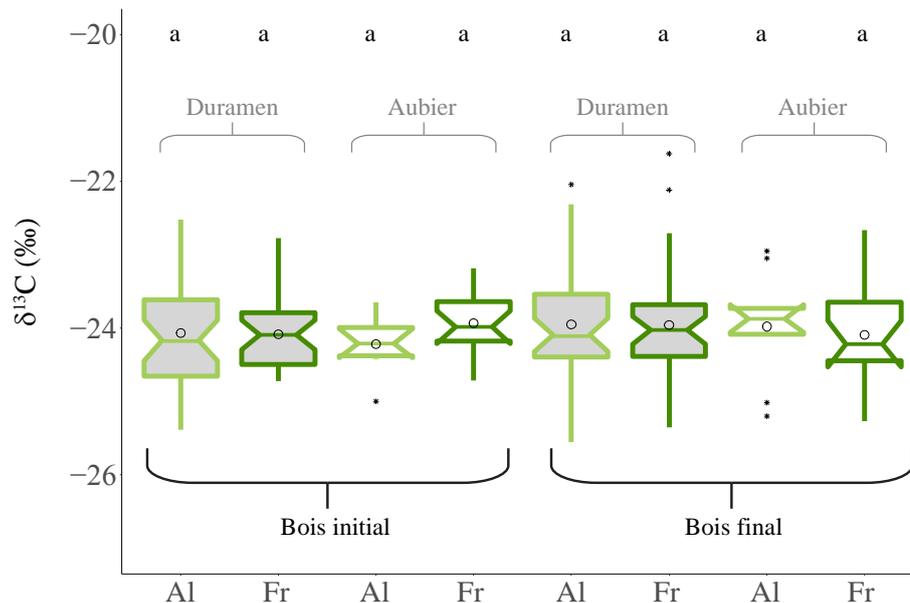


Figure III-91- Valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ des deux chemins de prélèvement en fonction du bois initial et du bois final.

En conséquence, à partir des résultats obtenus sur l'arbre C, aucune direction ni compartiment n'est, semble-t-il, à privilégier, concernant le chemin de prélèvement, dans le cadre d'une étude portant sur l'ensemble des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial, du bois final, dans l'aubier ou dans le duramen d'une rondelle de bois. Cette absence de différence, entre les deux chemins échantillonnés, ne signifie cependant pas qu'ils sont strictement identiques. En effet, le $\delta^{13}\text{C}$ a été déterminé sur le bois initial et le bois final de chaque cerne sur toute la chronologie de l'arbre C. Il est donc possible qu'il existe des variations de ce $\delta^{13}\text{C}$ entre les années, et que ces variations soient différentes entre les deux chemins, tout en conservant un ensemble de valeurs identiques. Il apparaît donc nécessaire d'étudier ce $\delta^{13}\text{C}$ cerne à cerne afin de tester ces différences. En outre, les relations entre les paramètres climatiques et le $\delta^{13}\text{C}$ se font sur la base des variations chronologiques de ce $\delta^{13}\text{C}$, et non sur des ensembles de valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ dépourvues de leur année précise de formation.

III.2.1.b.) Variations interannuelles du $\delta^{13}\text{C}$

L'échantillonnage cerne à cerne permet le suivi chronologique des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du bois final et du bois initial des deux chemins étudiés. Ces valeurs ont été préalablement corrigées de la diminution du $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 atmosphérique et de l'augmentation de la pression partielle de ce même CO_2 . Ces deux variations sont dues à la combustion d'énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz) par les sociétés humaines depuis la révolution industrielle.

Le bois final

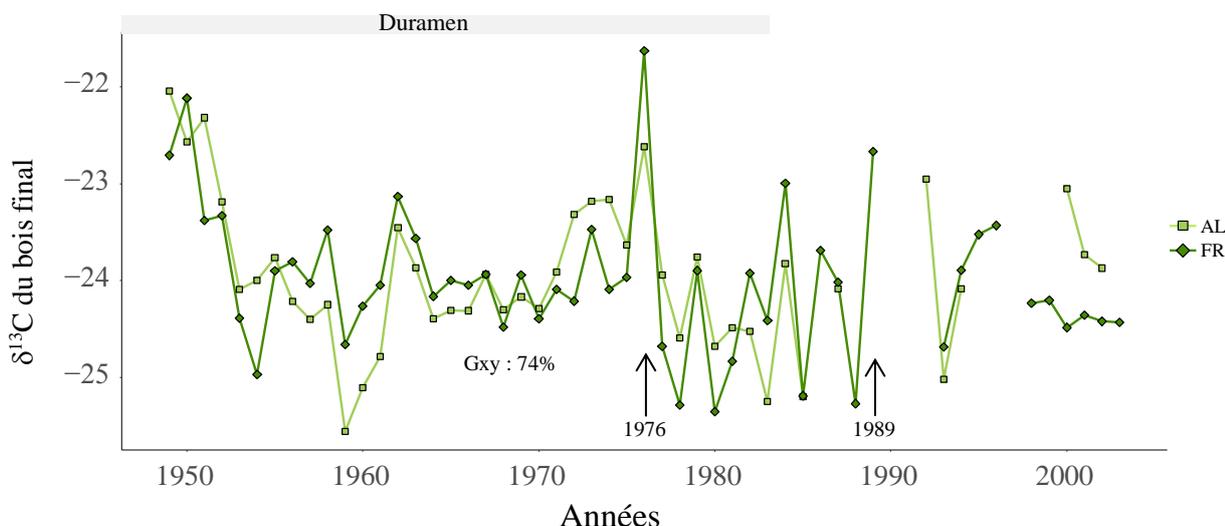


Figure III-92- Variations interannuelles du $\delta^{13}\text{C}$ du bois final des deux chemins. Les parties manquantes de la chronologie dans l'aubier sont dues à des cerne trop fins pour être prélevés.

La figure III-92 montre que les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du bois final des deux chemins sont variables d'une année sur l'autre, sans pour autant qu'une tendance à long terme ne soit présente. Cette caractéristique est différente de ce qui a été observé avec l'étude des largeurs de bois final caractérisées par une diminution progressive due principalement à la décroissance biologique. La décroissance biologique n'influence pas le $\delta^{13}\text{C}$ car il s'agit d'une variation de la surface de répartition de la quantité de bois produite chaque année, et non d'une variation de sa composition chimique ou isotopique. Freyer (1979) ainsi que Francey et Farquhar (1982) et Leavitt (2010), décrivent que, durant les premières années de l'arbre, le signal $\delta^{13}\text{C}$ peut avoir des valeurs basses du fait de l'assimilation de carbone minéral provenant de la respiration du sol et caractérisé par un $\delta^{13}\text{C}$ plus élevé que celui du CO_2 atmosphérique. Ici, les 4 premières années présentent au contraire des valeurs élevées de $\delta^{13}\text{C}$, il n'y-a donc pas, ici, *d'effet juvénile*. Les valeurs élevées de $\delta^{13}\text{C}$ en début de chronologie est à rapprocher de la présence de valeurs élevées de largeurs de bois final et de cerne et de leur baisse rapide lors de la transformation d'un taillis en futaie. Les deux phénomènes résultent du fait que le jeune arbre provenant de la coupe en taillis se développe sur un système racinaire déjà formé et riche en carbohydrates, qui lui permettent une forte croissance les premières années suivit d'une forte diminution du fait de l'épuisement de ces réserves accumulées dans le système racinaire (Deforce and Haneca, 2015; Francey and Farquhar, 1982; Freyer, 1979; Girardclos et al., 2017, 2012; Leavitt, 2010). La Figure III-92 permet d'analyser de manière plus détaillée ce qui ressortait de l'étude par diagramme de Tukey, avec deux chemins qui présentent des ensembles de valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du bois final équivalents mais des variations interannuelles qui peuvent parfois différer. Les années caractéristiques de 1976 et 1989, décrites comme ayant eu un impact négatif sur la

croissance radiale des chênes français, se retrouvent ici, avec une forte augmentation du $\delta^{13}\text{C}$. Ces deux années ont été caractérisées par des températures particulièrement élevées et des précipitations très faibles (Lebourgeois, 2006). Ces deux facteurs provoquent, en théorie, une augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique des plantes (Saurer et al., 1995 ; Young et al., 2012 ; Chapitre I). Cette augmentation se retrouve ici dans les mesures du $\delta^{13}\text{C}$ du bois final. Les variations interannuelles du $\delta^{13}\text{C}$ des deux chemins reflètent donc, au moins en partie, des variations climatiques.

L'étude de la similitude du signal chronologique du $\delta^{13}\text{C}$ interannuel des 2 chemins montre un coefficient de Gleichlaeufigkeit de 74% et un coefficient de corrélation de 0,60 (Figure III-93).

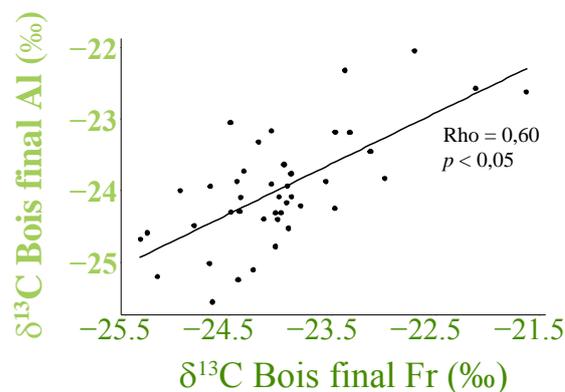


Figure III-93- Corrélation entre le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final des deux chemins étudiés.

Ces valeurs indiquent que les deux courbes sont synchronisées et qu'elles co-varient (Treydte et al., 2001). Il existe donc une interrelation significative entre les variations de $\delta^{13}\text{C}$ interannuelles du bois final des deux chemins de prélèvement. Cette caractéristique se retrouve dans les études réalisées sur cerne total (Francey, 1981 ; Sheu et al., 1996). Il semble donc que les chemins d'analyse du $\delta^{13}\text{C}$ du bois final, tout comme les chemins de mesures des largeurs de bois final, soient corrélés, quelles que soient les directions prises en compte. De ce fait lors d'une étude portant sur les variations interannuelles de $\delta^{13}\text{C}$ du bois final il ne semble pas nécessaire de privilégier une direction particulière de prélèvement. Ceci signifie aussi que, lors de l'étude des variations chronologiques de $\delta^{13}\text{C}$ du bois final de charbons archéologique, la connaissance de l'orientation de la chronologie n'est pas nécessaire. Or, la reconstitution de la position exacte du charbon dans la buche d'origine, ainsi que son orientation (Est, Ouest, Nord, Sud), même si elle progresse grâce au développement des outils dendro-anthracologique, reste, dans l'état actuel des connaissances, impossible.

La différence de $\delta^{13}\text{C}$ du bois final entre les deux chemins, pour chaque cerne, est comprise entre 0 et 1,44‰ avec une médiane à 0,37‰ (-1,44 à +0,99‰ et médiane à -0,03‰ en valeurs

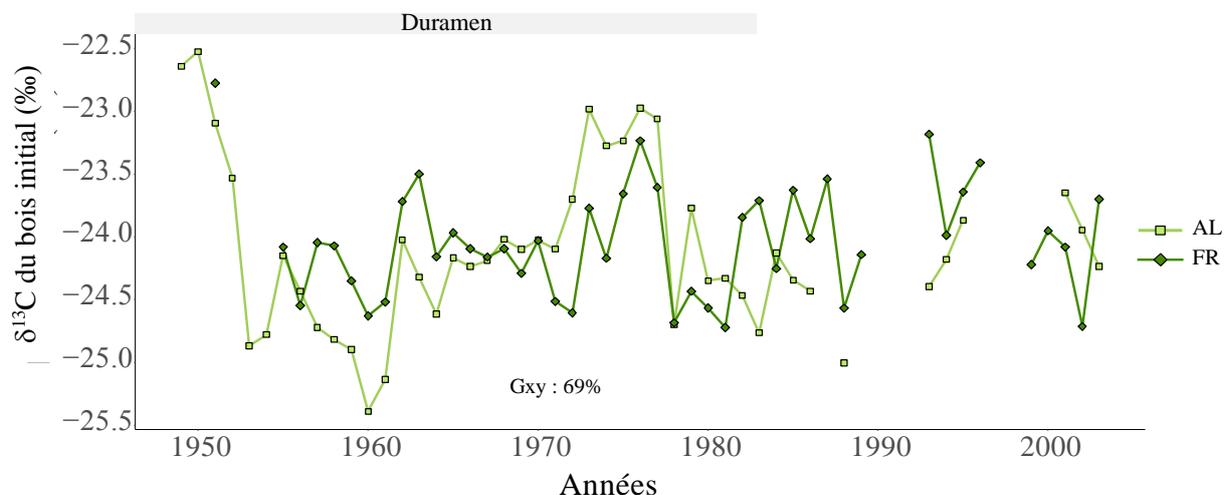
réelles). Ces différences sont inférieures à celles rapportées sur cerne total (Holzkämper et al., 2013 : 0,5 à 2,8‰ et Sheu et al., 1996 où elles peuvent aller jusqu'à 4‰).

Cette variabilité circonférentielle de $\delta^{13}\text{C}$ est interprétée par Francey et Farquhar (1982) comme le résultat de variations, entre les années, des ombres des arbres avoisinants et qui sont projetées sur le houppier de l'arbre échantillonné. Au sein d'un arbre, les feuilles situées en pleine lumière et celles situées à l'ombre ne présentent pas le même $\delta^{13}\text{C}$ et semblent produire des assimilats au $\delta^{13}\text{C}$ différent (Lockheart et al., 1998 ; Chapitre I).

Au cours de la vie de l'arbre, la répartition des assimilats sur tout le pourtour du tronc lors de sa croissance entraîne une absence de différences visible de $\delta^{13}\text{C}$ du bois final entre les chemins lors de l'étude des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ par les diagrammes de Tukey. Cependant, l'étude chronologique du $\delta^{13}\text{C}$, par l'aspect temporel qu'elle implique, permet de distinguer des différences circonférentielles qui sont en plus variables entre les années. En outre, au cours de la croissance d'un arbre, d'une année à l'autre, les parties du houppier qui se trouvent à l'ombre sont différentes suivant le développement des arbres avoisinants. Ceci semble donc entraîner des différences circonférentielles de $\delta^{13}\text{C}$ entre les chemins d'analyses, différences qui sont variables d'une année à l'autre (Francey et Farquhar, 1982). Le fait que les valeurs de différence de $\delta^{13}\text{C}$ entre les deux chemins de l'arbre C soient faibles pourrait ainsi refléter son caractère dominant au sein de la station, et, donc relativement peu soumis aux ombres des arbres avoisinants.

Le bois initial

Comme pour le bois final (figure III-21), l'étude chronologique du $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial montre que les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ varient d'une année à l'autre, sans tendance à long terme (Figure III-94).



La différence de $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial entre les deux chemins est comprise entre 0 et 1,21‰ avec une médiane à 0,43‰ (-1,21 à +0,91‰ pour une médiane à -0,09‰ en valeurs réelles), soit une gamme proche de celle du bois final. Comme pour le bois final, Le $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial baisse significativement les 4 premières années de l'arbre reflétant probablement l'effet juvénile.

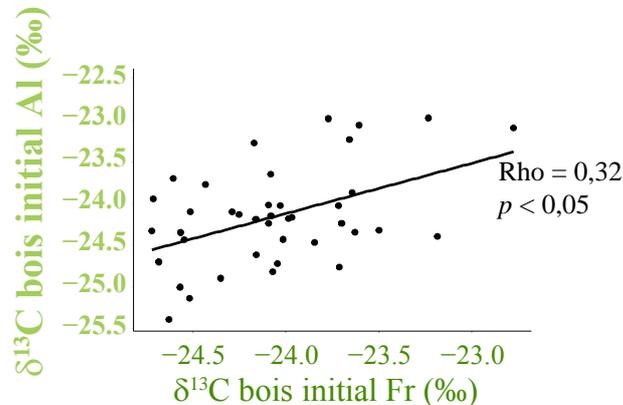


Figure III-95- Relation du $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial des deux chemins étudiés.

De même que pour le bois final, les deux chronologies de bois initial sont synchronisées et corrélées (coefficient de Gleichlaeufigkeit de 69% et une corrélation de 0,32), Figure III-95. Leurs valeurs de $\delta^{13}\text{C}$, comparées sur chaque cerne, sont peu éloignées. Leur corrélation est cependant moins forte que celle du bois final avec un Rho presque deux fois moins élevé (0,32 par rapport à 0,61). Ceci peut s'expliquer par l'utilisation, pour la constitution du bois initial, des réserves accumulées principalement l'année précédente. Les réserves utilisées pour la formation du bois initial des deux chemins, peuvent provenir de lieux de stockage différents dans l'arbre. Elles peuvent avoir été formées à différents moments, intégrant donc des variations climatiques différentes et, *in fine*, des variations de valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ différentes (Damesin and Lelarge, 2003a; Essiamah and Eschrich, 1985; Kozłowski and Pallardy, 1997; Lacoite et al., 1993; Sauter and van CLEVE, 1994). De ce fait, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial peuvent présenter des variations circonférentielles plus importante et donc provoquer une plus faible co-variation des deux chemins que pour le bois final, principalement formé par les assimilats directement produit par les feuilles. Les corrélations entre les deux chemins de $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial sont moins fortes que celles du bois final, tout comme les corrélations entre les chemins de mesure des largeurs du bois initial étaient moins élevées que celles du bois final, probablement là encore à cause de l'utilisation des réserves, et de la variabilité qu'elle entraîne, pour la constitution du bois initial.

Le Δ saisonnalité

En complément de l'étude du bois initial et du bois final, il est possible d'effectuer la différence, pour chaque cerne, de ces deux valeurs comme proposé par Livingston and Spittlehouse (1996). Cette différence de $\delta^{13}\text{C}$ entre le bois initial et le bois final ($\delta^{13}\text{C}$ bois initial

– $\delta^{13}\text{C}$ bois final) a été nommée $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ dans cette étude. Ces deux valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ sont enregistrées à des moments différents par le cerne et donc sous des conditions environnementales différentes. Il semble que cette soustraction soit à même de refléter des variations de saisonnalité climatique avec des précipitations printanières plus ou moins abondantes (Helle and Schleser, 2004; Li et al., 2005; Michelot, 2011 ; *c.f.* Chapitre I). Le $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial est fortement influencé par l'utilisation des réserves et notamment de l'amidon qui a un $\delta^{13}\text{C}$ plus élevé que celui de la matière organique végétale totale (Helle et Schleser., 2004). Cependant, le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final peut aussi porter, en partie, la signature de l'utilisation des réserves amidonnées, en plus de celles des assimilats photosynthétique nouvellement produits (Eglin et al., 2010). Il semble que plus l'arbre utilise de réserves lors de la constitution du bois final, plus sa valeur moyenne de $\delta^{13}\text{C}$ est élevée. De ce fait, la différence de $\delta^{13}\text{C}$ entre le bois initial et le bois final pourrait aussi refléter des variations d'utilisation des réserves par le bois final.

Les deux chemins montrent des valeurs de $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ comprises entre -1,61 et +1,56‰ avec une médiane à -0,06‰ (Figure III-96). Les valeurs, ainsi que la gamme de variation de cet indice, sont statistiquement équivalentes entre les deux chemins (Kruskall Wallis test $p < 0,05$; Levne test $p < 0,05$).

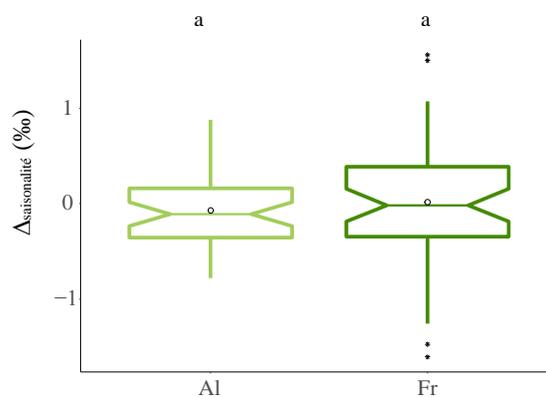


Figure III-96- Valeurs du $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ des deux chemins de prélèvement.

De par l'absence de différences entre les ensembles de valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial et du bois final des deux chemins présentés sous la forme de diagrammes de Tukey, il était attendu que la soustraction des deux variables à travers le $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ n'engendrerai vraisemblablement pas de différences. C'est ce qui est observé Figure III-97.

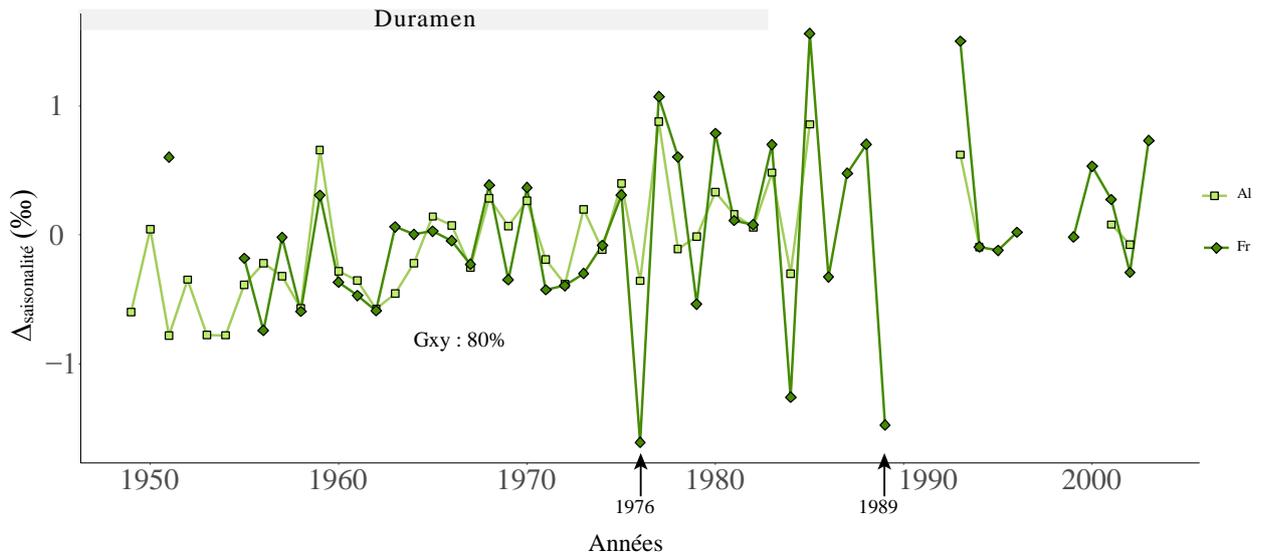


Figure III-97- Chronologies du $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ des deux chemins de prélèvement

La figure III-97 montre que le $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ est variable d'une année sur l'autre qu'il présente une tendance à l'augmentation (Cox and Stuart test $p < 0,05$). Deux phénomènes sont ici à prendre en compte.

D'une part, l'augmentation, le long de la chronologie entre 1955 et 1974, des valeurs de $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ qui sont négative au début de la chronologie pour progressivement atteindre 0. Les valeurs négatives de $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ présentes au début de la chronologie s'expliquent par un $\delta^{13}\text{C}$ du bois final plus élevé que celui du bois initial. Cette particularité pourrait refléter un stress hydrique (faibles précipitations et forte température) important lors de la formation du bois final, aboutissant à l'utilisation de réserves amidonnées au $\delta^{13}\text{C}$ élevé pour sa constitution conjointement à des assimilats au $\delta^{13}\text{C}$ élevé du fait d'une photosynthèse peu discriminante. Cependant, le caractère négatif des valeurs de $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ de l'arbre C s'amenuise peu à peu entre 1955 et 1974, tendant à indiquer une diminution du contraste saisonnier de stress hydrique entre la période de formation du bois initial et celle du bois final, et donc de meilleures conditions environnementales pour la photosynthèse. En effet, cette augmentation du $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ vers des valeurs nulles tend à montrer qu'au cours du temps, le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final est de plus en plus le reflet de l'utilisation d'assimilats au $\delta^{13}\text{C}$ de moins en moins élevé, et donc résultant d'une photosynthèse de plus en plus discriminante. L'étude des relations entre les paramètres climatiques et les variations chronologiques de $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ montre une augmentation progressive et continue des précipitations du mois de mai (Figure III-98). Ceci pourrait entraîner un stress hydrique moindre lors du début de la formation du bois final, et donc une photosynthèse de plus en plus discriminante d'année en année. Cette relation entre l'augmentation des précipitations du mois de mai et celles du $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ pourrait impliquer une

diminution du contraste saisonnier entre la période de formation du bois initial et celle du bois final.

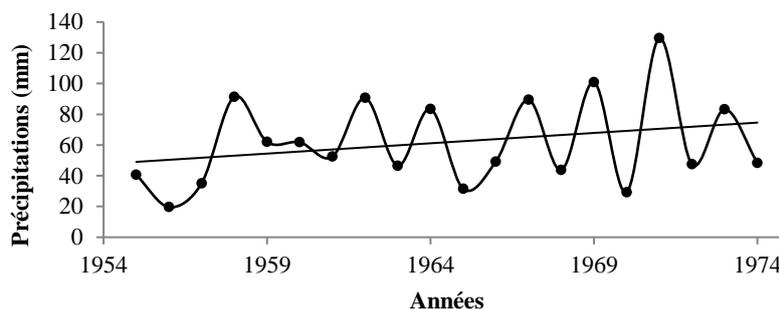


Figure III-98- Variations des précipitations du mois de mai pour la période 1955-1974. La droite représente la droite de tendance linéaire et montre une légère augmentation au cours du temps.

D'autre part, les très fortes diminutions du $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ visibles lors des années caractéristiques de 1976 et 1989. Lors de ces deux années, cette baisse indique que l'arbre a produit des assimilats au $\delta^{13}\text{C}$ très élevé du fait d'un fort stress hydrique et correspondent à des années où les précipitations du mois de juin ont été notoirement faibles.

L'étude de la synchronisation des chronologies montre un coefficient de Gleichlaeufigkeit de 80% et une corrélation élevée avec un Rho de 0,66 indiquant que cet indice varie conjointement entre les deux chemins (Figure III-97 et III-99).

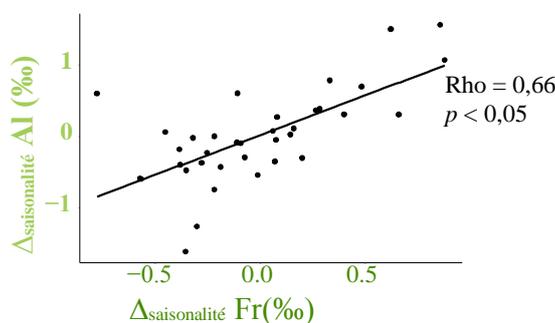


Figure III-99- $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ du chemin Al versus $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ du chemin Fr.

En conclusion, que ce soit pour les ensembles de valeurs représentés sous forme de diagrammes de Tukey, ou pour les variations chronologiques, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des deux chemins sont significativement équivalentes entre le bois initial et le bois final. Cependant, l'étude des chronologies, tout particulièrement pour le bois initial, montre que les co-variations, bien que significatives, possèdent un coefficient de Gleichlaeufigkeit et un coefficient de corrélation plus bas que ceux du bois final. Ces différences de variation de $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial entre les deux chemins pourraient s'expliquer par une matière organique synthétisée à partir d'assimilats photosynthétiques provenant de parties différentes du houppier de l'arbre, ou, de réallocation de réserves formées à des moments différents.

De ce fait, lors des expériences de carbonisation, il sera nécessaire d'étudier les deux chemins séparément, aussi bien lors de la prise en compte des ensembles de valeurs sous la forme des diagrammes de Tukey, qui pourraient varier différemment, que pour les chronologies. En effet, le $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique est la moyenne pondérée du $\delta^{13}\text{C}$ de ses constituants, or, une équivalence de valeur de $\delta^{13}\text{C}$ entre les deux chemins ne signifie pas une équivalence de composition chimique. La dégradation thermique des deux principaux constituants du bois que sont la lignine et la cellulose est différente et ces deux constituants ont un $\delta^{13}\text{C}$ différent (Chapitre I).

III.2.2.) Relation $\delta^{13}\text{C}$ - climat de l'arbre C

Les études de Michelot et al. (2011) et Young et al. (2012) ont montré qu'il pouvait exister une relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ du chêne et certains paramètres climatiques. L'étude du $\delta^{13}\text{C}$ est complémentaire de celle menée sur les largeurs de cerne, les largeurs semblant être sensibles à un climat plus local et le $\delta^{13}\text{C}$ à un climat plus global (Andreu et al., 2008 ; Cernusak et English., 2015).

Les variations interannuelles de $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial, du bois final et du $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ ont été comparées à celle des principaux régresseurs climatiques disponibles (température, précipitations, humidité relative et ensoleillement). En outre, la différenciation duramen/aubier a été testée afin de savoir s'il existait des différences dans leur réponse au climat.

La principale variable climatique à influencer le $\delta^{13}\text{C}$ de l'arbre d'étude concerne les précipitations (Figure III-100). Ce constat est en accord avec les travaux menés sur les chênes en Europe (Kern et al., 2013). Les précipitations de l'automne de l'année n-1 sont corrélées positivement avec le $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial qui est formé à partir des réserves accumulées, entre autres, durant cette période. Des précipitations abondantes favorisent vraisemblablement la formation de réserves, principalement sous forme d'amidon, qui peuvent être utilisées l'année suivante pour la constitution du bois initial. Lorsque les réserves sont abondantes, l'arbre peut les utiliser en quantité pour synthétiser son bois initial qui de ce fait possède un $\delta^{13}\text{C}$ élevé. En revanche, les précipitations automnales de l'année n-1 influencent négativement le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final. Cette influence négative est probablement le résultat de l'utilisation plus conséquente des réserves pour la formation du bois initial lorsqu'elles sont disponibles en quantité suffisante. Le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final est, de ce fait, rapidement le résultat presque exclusif de l'utilisation des assimilats de l'année n et non de l'utilisation des réserves. Cette utilisation rapide des assimilats provoque un abaissement moins tardif du $\delta^{13}\text{C}$ du bois final, et, donc, une corrélation négative forte avec les précipitations de l'automne de l'année n-1. Les réserves peuvent en effet

continuer à être utilisées, même une fois le bourgeonnement effectué et le bois final en formation (Helle and Schleser, 2004; Ogle and McCormac, 1994). Le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final réagit négativement aux précipitations de juin, comme montré par Michelot et al. (2011). Le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final semble donc être corrélé négativement avec les précipitations durant la période de croissance (mai à août). Cet aspect peut être interprété physiologiquement comme le reflet d'une photosynthèse fortement discriminante, entraînant une diminution des valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ des assimilats. En effet, les précipitations provoquent l'ouverture des stomates facilitant ainsi les échanges gazeux avec l'atmosphère et donc une discrimination plus importante lors de la photosynthèse.

L'indice de $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ réagit positivement aux pluies d'automne, montrant ainsi sa possible utilisation comme proxy des précipitations automnales de l'année précédente. L'influence du mois de juin et du contraste entre un été chaud et sec et un printemps plus doux et humide évoquée plus haut afin d'expliquer la constante augmentation du $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ se retrouve. En effet, des corrélations positives indiquent qu'une pluviométrie suffisante au mois de juin semble permettre une production et donc une utilisation rapide des assimilats photosynthétiques pour la formation du bois final ce qui entraîne un $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ en augmentation vers des valeurs nulles puis positives.

La différenciation aubier/duramen montre que le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final de l'aubier est très sensible aux précipitations automnales de l'année précédente. La duraminisation semble donc atténuer l'influence que ces variations de précipitations ont eue sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final. Ceci pourrait être le résultat des transformations chimiques qui ont lieu durant ce processus physiologique sans pour autant que les mécanismes sous-jacents soit pleinement compris.

Les variations de températures influencent particulièrement le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final lors de la période de végétation (mai à août) ce qui confirme les résultats de Michelot et al. (2011) et Kern et al. (2013). Cette influence positive reflète la fermeture des stomates lors de forte chaleur, entraînant une photosynthèse moins discriminante. Cette fermeture provoque une augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ des assimilats et donc de la matière organique végétale.

L'ensoleillement impacte principalement le $\Delta_{\text{saisonnalité}}$, et notamment l'ensoleillement automnal de l'année précédente avec une influence négative. Le $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ semble donc être un marqueur de bonne condition hydrique et de faible ensoleillement (probablement du fait d'une couverture nuageuse plus importante) lors de l'automne précédent.

L'humidité relative influence principalement le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final durant les mois de février et d'octobre avec un effet positif en octobre probablement du fait d'une constitution importante de réserve qui ont un $\delta^{13}\text{C}$ plus élevé. En effet une augmentation de l'humidité relative entraîne une augmentation de l'ouverture des stomates (Aphalo and Jarvis, 1991). Cette ouverture permet une photosynthèse fortement discriminante et donc un abaissement du $\delta^{13}\text{C}$.

L'étude de dendroclimatologie isotopique de l'arbre C montre que pour décrire les variations de température de juillet et août l'étude du $\delta^{13}\text{C}$ du bois final semble appropriée tout comme elle est appropriée pour l'étude des variations de précipitation du mois de juin et d'octobre de l'année précédente. Les variations de $\delta^{13}\text{C}$ du bois final rendent également bien compte des variations d'humidité relative du mois d'octobre de l'année en cours. La description des variations d'ensoleillement des mois d'avril et de juin semble pouvoir se faire à partir des variations de $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ en plus des contrastes saisonniers de déficit hydrique entre les périodes de formation du bois initial et du bois final qui ressortent de l'étude de cet indice.

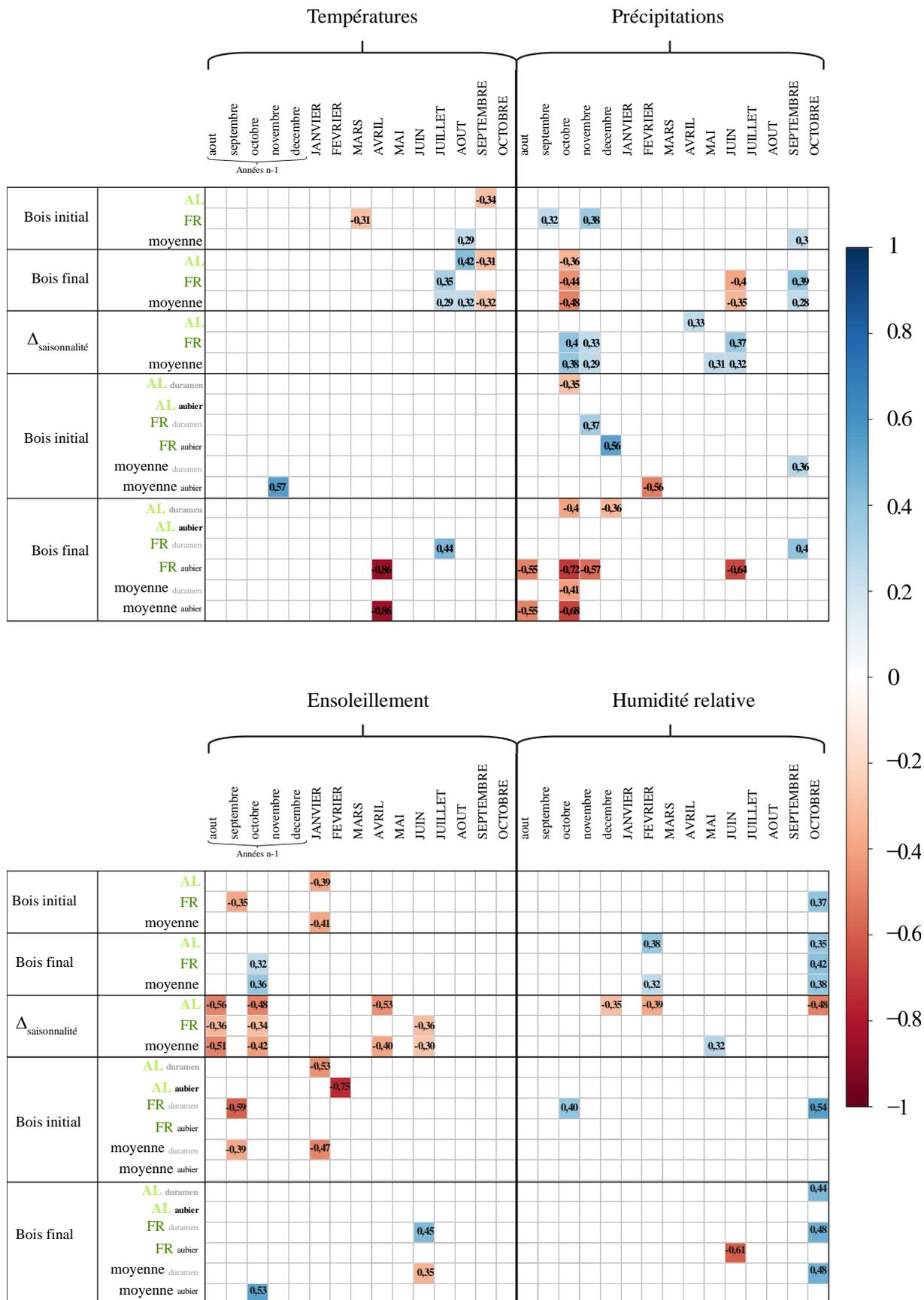


Figure III-100- Matrice de corrélations entre les régresseurs climatiques et la composition isotopique ($\delta^{13}C$).

III.3.) Comparaison des réponses climatiques en largeur de cerne et $\delta^{13}\text{C}$

III.3.1.) Comparaison des réponses entre $\delta^{13}\text{C}$, dendrologie, et climat

Etude des différences entre la dendroclimatologie sur largeur de cerne et la dendroclimatologie isotopique (Figure III-101):

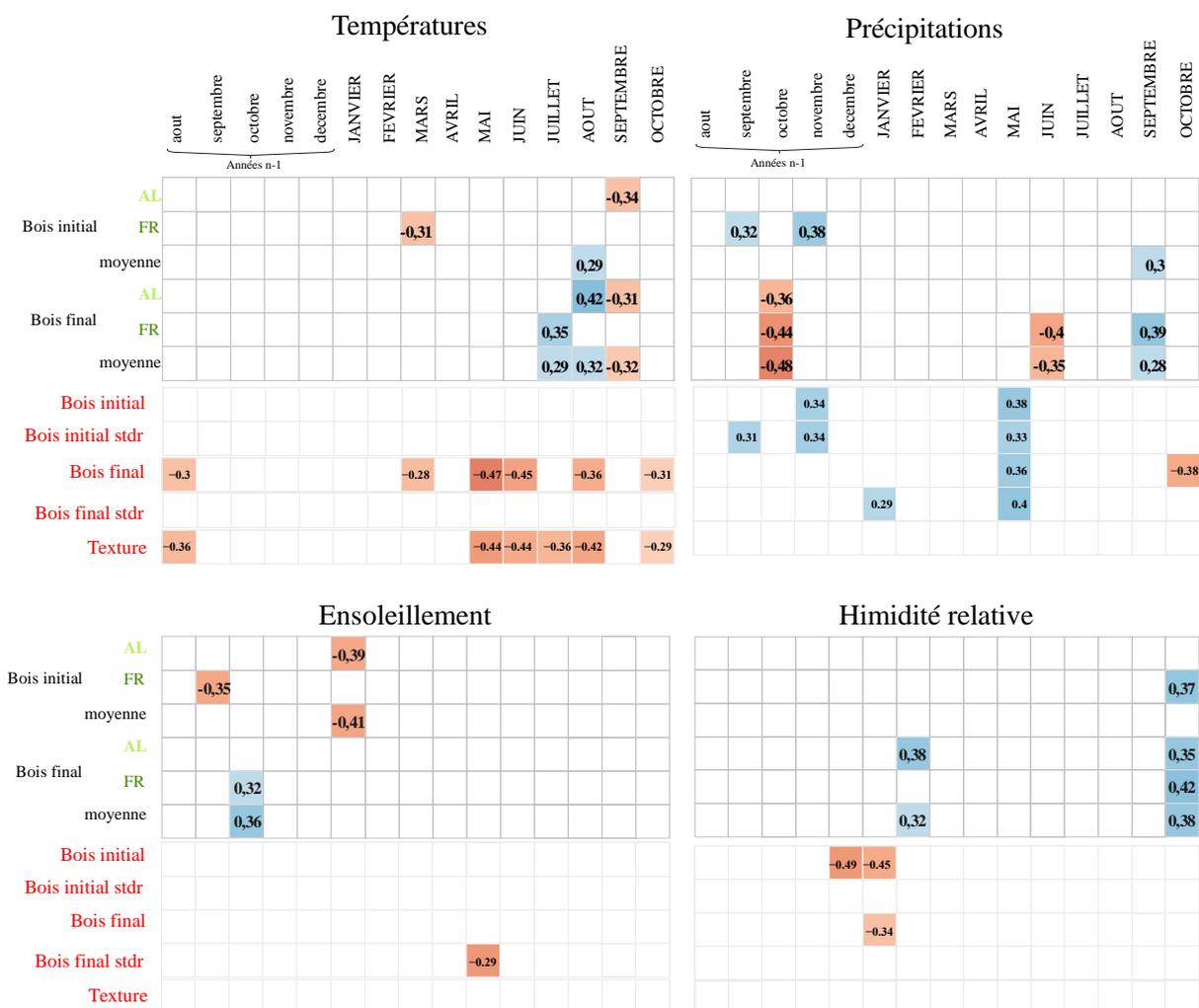


Figure III-101- Matrice de corrélation entre les variables dendrologiques (en rouge) ainsi que le $\delta^{13}\text{C}$, en fonctions des variations climatiques.

Les précipitations de la période de végétation ont une forte influence tant sur la largeur du bois final que sur sa composition isotopique. Celles de l'automne de l'année n-1 impactent le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final mais pas sa largeur. Ceci est probablement dû au fait que l'utilisation des

réerves ou des assimilats ne change pas la quantité de substrat disponible pour la constitution du bois final mais seulement sa valeur de $\delta^{13}\text{C}$. La largeur de bois final ne change donc pas de façon significative puisque l'arbre peut soit utiliser ses réserves soit directement les assimilats produits par la photosynthèse. L'étude du $\delta^{13}\text{C}$ apporte donc ici une information supplémentaire en indiquant que lors de fortes pluies automnales de l'année n-1, l'arbre semble utiliser ses réserves au maximum pour le bois initial faisant chuter plus rapidement le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final.

Les précipitations automnales impactent les largeurs de bois initial et leur valeur de $\delta^{13}\text{C}$. En effet, le bois initial est principalement formé de réserves dont une partie est constituée en automne. Le fait que ces deux variables réagissent souligne l'importance des arrière-effets dans la constitution du bois initial de l'arbre étudié ici.

L'étude des températures montre que les mois qui ressortent entre les variables dendrologiques et le $\delta^{13}\text{C}$ ne sont pas les mêmes avec une période d'influence plus étendue concernant les paramètres dendrologiques avec notamment les mois de mai et juin qui ne ressortent pas dans les variations de $\delta^{13}\text{C}$.

L'ensoleillement influence presque exclusivement le $\delta^{13}\text{C}$. Les variables dendrologiques ne semblent donc pas être de très bons intégrateurs de ce régresseur en ce qui concerne l'arbre étudié.

L'humidité semble être plus influente sur le $\delta^{13}\text{C}$ que sur les variables dendrologiques, probablement par le fait qu'elle influence la conductance stomatique et ainsi fait varier le $\delta^{13}\text{C}$ des assimilats.

Les variables dendrologiques et le $\delta^{13}\text{C}$ réagissent différemment aux variations climatiques. Cette différence de sensibilité est relatée par Andreu et al. (2008) ainsi que Michelot (2011), Cernusak et English (2015) et Hartl-Meier et al. (2015). Il apparaît en effet que les variables dendrologiques et le $\delta^{13}\text{C}$, s'ils sont tous deux sensible aux variations de certains paramètres climatiques, ne renseignent pas sur les mêmes réponses de l'arbre à ces variations du climat (Michelot, 2011 ; Cernusak et English, 2015). Les variables dendrologiques semblent répondre à des variations locales des paramètres climatiques et renseignent sur les limites fonctionnelles de l'arbre en indiquant les paramètres qui limitent sa croissance par la limitation du pool carboné disponible. Le $\delta^{13}\text{C}$ semble renseigner sur les réponses fonctionnelles de l'arbre aux variations des paramètres climatiques en reflétant des assimilats au $\delta^{13}\text{C}$ plus ou moins élevé, ou l'utilisation en proportion différente d'assimilats et de réserves

amidonnées lors de la formation du bois final. Notamment dans le cas du chêne, chez lequel d'importants arrière-effets sont présents et qui utilise ses réserves amidonnées pour la formation de son bois initial et une partie de son bois final. Les différences de $\delta^{13}\text{C}$ entre le bois initial et le bois final permettent d'appréhender l'utilisation plus ou moins importante des réserves amidonnées pour la formation du bois final.

Là où les variables dendrologiques renseignent sur les limites d'utilisation du pool carboné de l'arbre pour sa croissance, le $\delta^{13}\text{C}$ permet de comprendre, en amont de cette baisse, comment les variations de $\delta^{13}\text{C}$ sont le reflet de différentes réponses physiologiques de l'arbre aux variations climatiques.

Les variations interannuelles de $\delta^{13}\text{C}$ et des variables dendrologiques reflètent, chacune à leur manière, des variations climatiques. Ces différences de réponses pourraient donc s'exprimer dans des variations interannuelles différentes entre ces paramètres.

III.3.2.) Variations chronologiques du $\delta^{13}\text{C}$ et des variables dendrologiques

Dans le cadre des comparaisons des variations chronologiques de $\delta^{13}\text{C}$ et des variables dendrologiques, il a été décidé de travailler sur les chronologies moyennes de $\delta^{13}\text{C}$ et des variables dendrologiques du fait leur variabilité circonférentielle était très faible.

III.3.2.a.) comparaisons des variations chronologiques du $\delta^{13}\text{C}$ du bois final, des largeurs de bois final et de la texture

La comparaison des variations interannuelles de $\delta^{13}\text{C}$ avec celles des largeurs de bois final standardisé ou non (Figure III-102) montre que ces variables ne sont pas corrélées sur l'ensemble de la chronologie, sauf dans le cas des années caractéristiques où elles sont anti-corrélées. Cette absence de corrélation entre ces variables est également constatée par Weigl et al. (2008).

Il semble donc que seul des événements climatiques extrêmes entraînent des réponses conjointes de ces paramètres. Cette observation est en accord avec le fait que les variables dendrologiques rendent compte des limites physiologiques de l'arbre alors que le $\delta^{13}\text{C}$ permet d'appréhender son fonctionnement. Lors des années caractéristiques, les deux informations sont en accord car d'une part ces événements extrêmes entraînent une importante limitation dans le pool de carbone utilisable par l'arbre pour sa croissance, et, d'autre part, le $\delta^{13}\text{C}$ indique que ce pool est principalement constitué par les réserves et non par les assimilats. En dehors

de ces années particulières, la croissance est beaucoup moins limitée, et, le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final est la moyenne pondérée des réserves et des assimilats nouvellement synthétisés. Les variations du $\delta^{13}\text{C}$ du bois final rendent compte de l'utilisation plus ou moins importante de l'un ou de l'autre mais également d'assimilat présentant un $\delta^{13}\text{C}$ plus ou moins élevé. Ses variations ne sont pas conjointes, en dehors du cas des années caractéristiques, à celles de la limite du pool carboné de l'arbre.

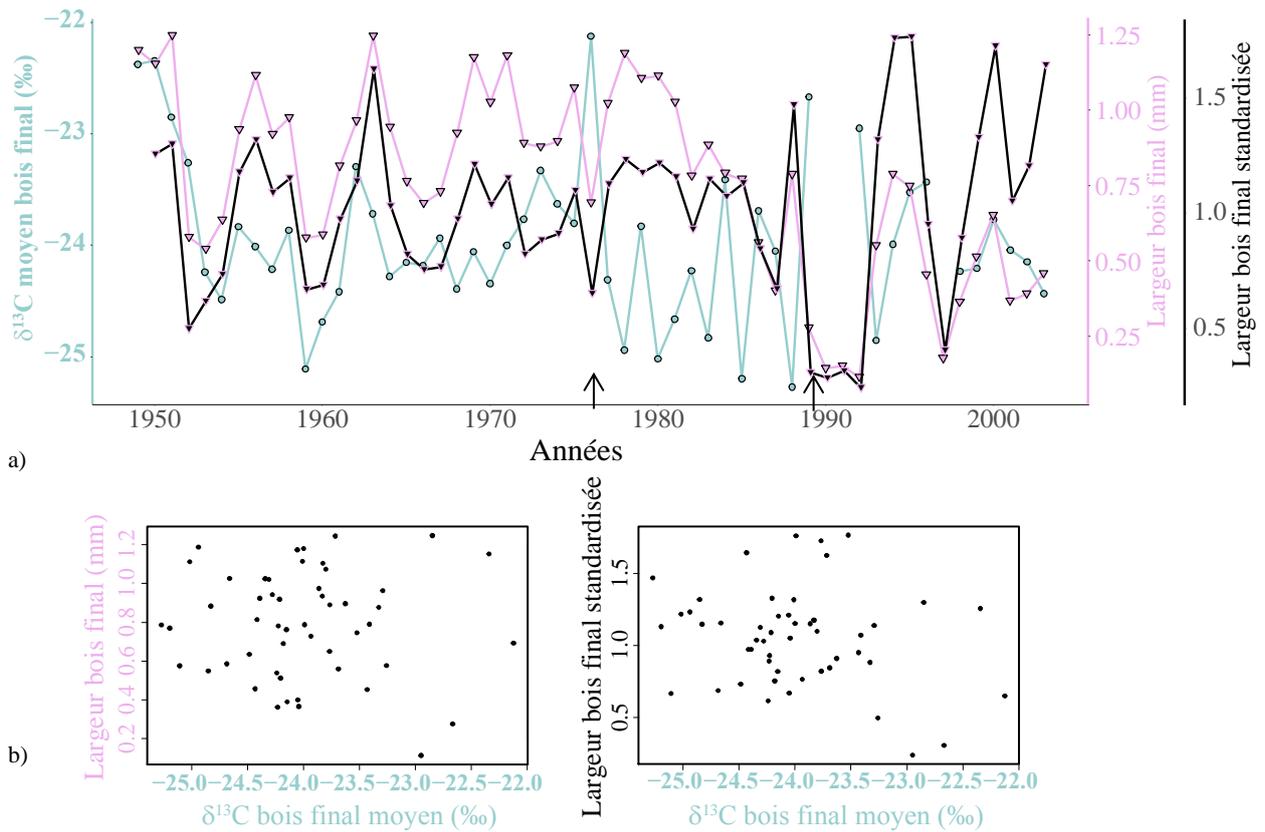


Figure III-102- a) Comparaison de la chronologie moyenne du $\delta^{13}\text{C}$ du bois final ainsi que celle des largeurs de bois final standardisées ou non. b) Variables dendrologiques en fonction du $\delta^{13}\text{C}$.

Il est possible d'effectuer la même étude entre le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final et la texture qui exprime la proportion de bois final (Figure III-103):

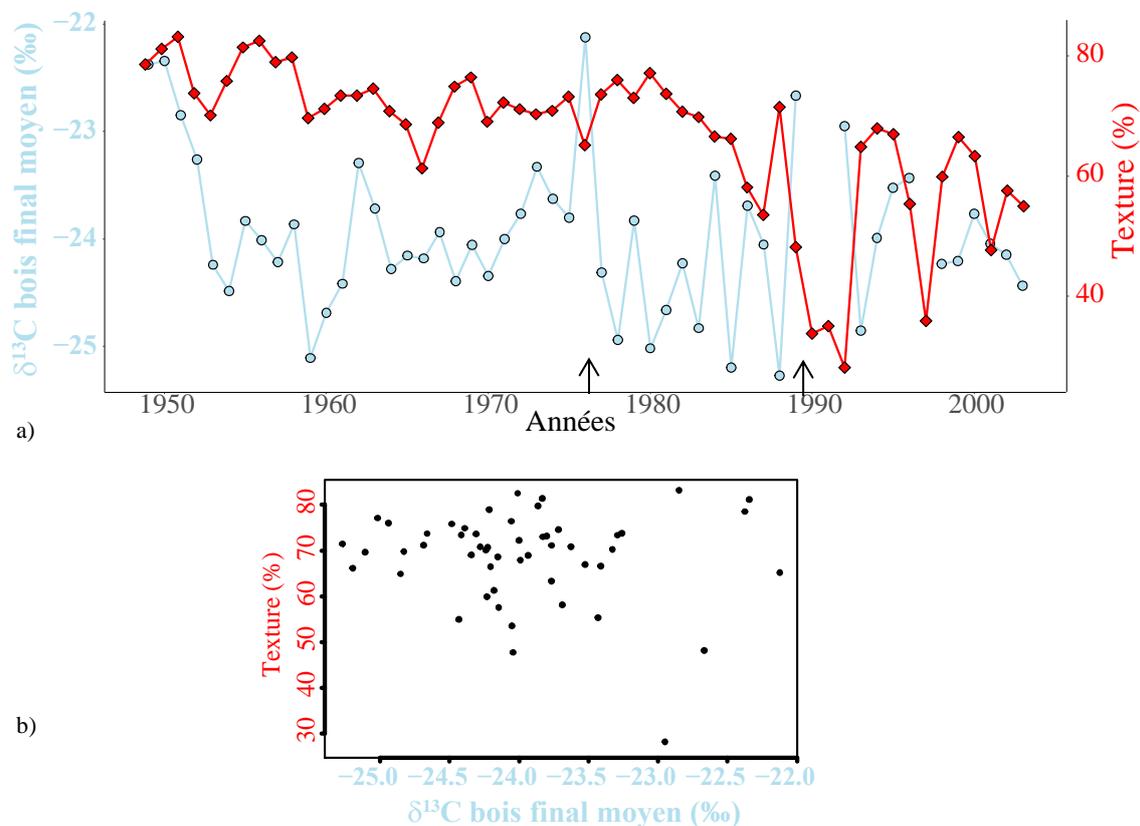


Figure III-103- a) Comparaison de la chronologie moyenne de $\delta^{13}\text{C}$ du bois final et de la texture. b) texture en fonction du $\delta^{13}\text{C}$.

Là encore, seules les années caractéristiques, qui sont synonymes d'événements climatiques extrêmes, sont corrélées avec une anti-corrélation. Les variations du $\delta^{13}\text{C}$ du bois final et de la largeur du bois final ou de la texture ne semblent pas corrélées ce qui se retrouve chez Weigl et al. (2008) et Andreu et al. (2008). Ces paramètres sont dépendants de la photosynthèse, et donc, dans une certaine mesure, de l'environnement. Cependant, il semble que le signal isotopique $\delta^{13}\text{C}$ soit d'une part le reflet de variations globales des paramètres climatiques alors que les paramètres dendrologiques enregistreraient plus favorablement des variations locales, et, d'autre part que le $\delta^{13}\text{C}$ enregistre les réponses fonctionnelles alors que les paramètres dendrologiques reflètent les limitations à la croissance (Andreu et al., 2008; Gagen et al., 2004; Michelot, 2011; Robertson et al., 1997a, 1997b). Ces deux échelles de fonctionnement sont cependant pleinement complémentaires puisque les réponses fonctionnelles sont relativement communes aux arbres et donc susceptibles de refléter des variations globales alors que les

limites de croissances dépendent plus fortement du caractère individuel sauf dans le cadre d'événements climatiques extrêmes.

III.3.2.b.) Comparaisons des variations chronologiques du $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial et des largeurs de bois initial

Les influences climatiques sont également parfois différentes sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial et sur les paramètres dendrologiques du bois initial. La comparaison de leurs chronologies respective est réalisée Figure III-104.

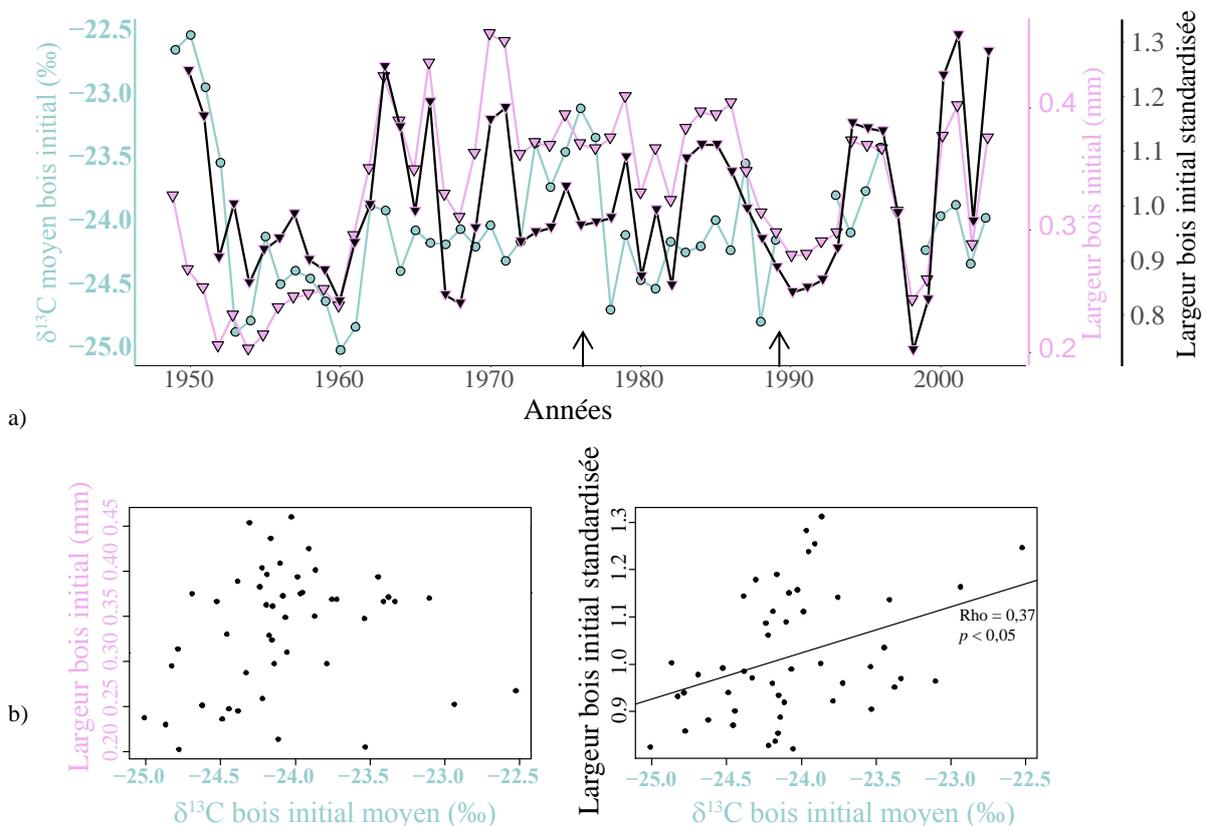


Figure III-104- Comparaison des chronologies de $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial et des largeurs de bois initial standardisées ou non. b) Expression des paramètres dendrologiques en fonction du $\delta^{13}\text{C}$.

Le $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial et les largeurs de bois initial standardisées semblent co-varier significativement, avec cependant un Rho relativement faible de 0,37. Cette valeur est supérieure à celle de Weigl et al. (2008) mais présente surtout le même signe. Ceci indiquerait, en premier lieu, que le $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial varie conjointement avec sa largeur, même si ses variations de largeurs sont faibles, et que cette corrélation est présente sur toute la chronologie. En second lieu, cette co-variation des deux variables est positive. Ce signe positif est important car le $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial est fortement impacté par l'utilisation des réserves ou l'amidon, qui constitue une grande partie des réserves chez le chêne, présente un $\delta^{13}\text{C}$ plus élevé que les

assimilats photosynthétiques. L'utilisation par l'arbre de ces réserves va donc provoquer une augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ comme rapporté par Helle et Schleser (2004). Ces réserves sont également utilisées pour la croissance du bois initial. Le fait qu'ici ces deux variables soient significativement corrélées, même si le Rho est bas, appuie l'importance des arrière-effets déjà montrés par l'étude des autocorrélations, des corrélations des variables dendrologiques, et, l'étude de l'influence des variables climatiques de l'année précédente.

Si le $\delta^{13}\text{C}$ et les paramètres dendrologiques du bois final semblent varier différemment du fait qu'ils ne renseignent pas sur les mêmes réponses au climat, il semble que l'étude du bois initial amène d'autres réponses. Leurs co-variations chez le bois initial semblent en effet refléter une équivalence entre l'utilisation plus ou moins importante des réserves et leur signal en $\delta^{13}\text{C}$. Les réserves amidonnées du chêne présentent un $\delta^{13}\text{C}$ plus élevé que celui de la matière organique végétale (Chapitre I) et plus elles sont utilisées pour la constitution du bois final, plus celui-ci présente un $\delta^{13}\text{C}$ élevé.

Le $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ semble pouvoir refléter deux aspects, d'une part des contrastes saisonniers entre l'été et le printemps et d'autre par une pluviométrie associée à une couverture nuageuse plus ou moins importante lors de l'automne de l'année n-1.

Il semble, au vu des résultats précédents, que l'étude du $\delta^{13}\text{C}$ et des paramètres dendrologiques est complémentaire lors de travaux sur la réponse des arbres aux variations de certains paramètres climatiques. Les paramètres dendrologiques semblent rendre compte efficacement des influences de la température et des précipitations sur la croissance radiale et le $\delta^{13}\text{C}$ semble rendre compte efficacement des processus physiologiques avec une utilisation plus ou moins importante et/ou plus ou moins tardive des réserves amidonnées par l'arbre. Cette utilisation étant néanmoins, elle-aussi, en partie, dépendante du climat.

Conclusion

- L'étude dendrochronologique de trois arbres de la parcelle des Cagouillères a montré que leur croissance radiale est représentative de celle des arbres de la parcelle ce qui a permis de choisir l'arbre C pour une étude plus approfondie.

- Une étude des corrélations entre les variables de croissance, largeur de cerne et de $\delta^{13}\text{C}$, et les variables climatiques a été menée sur l'arbre C avant de l'utiliser pour des expériences de carbonisation. Cette étude a permis de montrer que la croissance radiale de l'arbre C ne présentait pas une importante variabilité circonférentielle et qu'elle correspond à ce qui est connu de l'influence du climat sur la croissance des chênes français. Les liens entre les variations des paramètres dendrologiques mesurés et celles de plusieurs paramètres climatiques montrent que la croissance radiale de l'arbre C est particulièrement influencée par les variations de précipitation et plus généralement par le stress hydrique lors de la saison de végétation. Enfin, la texture qui représente la proportion de bois final dans le cerne et qui est le seul paramètre dendrologique aussi utilisable sur les charbons archéologiques, apparaît comme reflétant efficacement les variations de températures de la période de végétation.

- L'étude du $\delta^{13}\text{C}$ de deux chemins de mesure, avec la distinction de l'aubier et du duramen d'une part et du bois initial et du bois final d'autre part, a renseigné sur plusieurs variabilités de ce paramètre. Il a ainsi été montré qu'il n'existait aucune différence significative entre deux chemins de mesures ainsi qu'entre l'aubier et le duramen. Les variations saisonnières de $\delta^{13}\text{C}$ ont aussi été explorées et ont permis de montrer une baisse du contraste saisonnier au cours du temps sur la chronologie étudiée. Enfin, l'étude exploratoire de dendroclimatologie isotopique a permis de mettre en avant l'utilité des mesures de $\delta^{13}\text{C}$ pour la caractérisation de certains processus physiologique comme l'utilisation plus ou moins élevée de réserves amidonnées en réponse à un important stress hydrique chez le chêne durant la période de formation du bois final.

- La comparaison des variations des paramètres dendrologiques et du $\delta^{13}\text{C}$ a montré que lors de l'étude de la réponse d'un arbre aux variations climatiques, l'utilisation de ces deux paramètres était complémentaire. Les paramètres dendrologiques tendant à renseigner sur les paramètres climatiques qui influence les limites du pool carboné disponible pour la croissance de l'arbre. Le $\delta^{13}\text{C}$ tendant lui à permettre d'expliquer certains processus physiologiques comme des variations de la conductance stomatiques ou une utilisation plus ou moins élevée des réserves amidonnées.

- Ces différences de réponse aux variations climatiques expliquent que les chronologies de ces paramètres (dendrologiques et $\delta^{13}\text{C}$) ne sont pas ou peu corrélées hormis lors des années aux évènements climatiques extrêmes. En effet, lors de ces années les variations du pool carboné reflètent des réactions physiologiques fortes de l'arbre qui se traduisent par des variations importantes du $\delta^{13}\text{C}$.

Chapitre IV. Etude des effets de la carbonisation sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois à l'échelle interannuelle et saisonnnière.

Introduction

La réponse physiologique des arbres aux variations de certains paramètres climatiques est utilisée en dendroclimatologie pour des reconstructions climatiques, qu'elles soient basées sur les variations de croissance ou sur les variations de $\delta^{13}\text{C}$ (Luckman and Wilson, 2005; Young et al., 2012). Les arbres peuvent donc servir d'archive du climat mais ils ont aussi comme autres rôles d'être utilisés par les sociétés humaines comme combustible ou matériel de construction.

Cette utilisation se retrouve lors de l'étude des sites archéologiques, et notamment ceux du Néolithique. Les charbons, issus des foyers domestiques, se retrouvent en assez grande quantité du fait de leur dégradabilité moindre par rapport au bois (Braadbaart and Poole, 2008). Ces charbons ont permis d'étudier les variations du couvert forestier et des pratiques sylvicoles (Chabal, 1997; Dufraisse, 2005). S'est alors rapidement posée la question du rôle que les variations de l'environnement et du climat pouvaient avoir eu sur les sociétés du Néolithique. L'étude de ces variations à l'aide des charbons archéologiques est apparue comme une voie de réponse possible par la transposition des interprétations de leurs effets sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois déjà documentées par de nombreux travaux (synthétisé par Dawson et al., 2002; McCarroll and Loader, 2004). Des travaux préliminaires, portant sur les variations du $\delta^{13}\text{C}$ de ces charbons, ont donc été menés (Vernet et al., 1996), pour être, par la suite, développés (synthétisés par Fiorentino et al., 2014). Cependant, pour pouvoir appliquer cette démarche, il est nécessaire de considérer que le $\delta^{13}\text{C}$ du bois n'est pas significativement modifié par la carbonisation. Il est donc important d'étudier l'effet de la carbonisation sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois dans des conditions proches de celles des foyers domestiques afin de mieux contraindre ce postulat. En effet, la plupart des études portant sur le sujet ont été réalisées en four sous atmosphère inerte et non en foyer oxygéné (Czimeczik et al., 2002; Ferrio et al., 2006; Turney et al., 2006). En plus, le taux de carbone du bois, qui augmente au cours de la carbonisation, a parfois été utilisé afin d'approcher les variations de $\delta^{13}\text{C}$ suite à la carbonisation. Les variations de ces deux paramètres, dans le cadre de foyer oxygénés n'ont cependant n'ont fait l'objet que d'un nombre limité d'études. En outre, l'effet de la carbonisation sur les variations interannuelles et saisonnières du $\delta^{13}\text{C}$ n'a pas été l'objet de beaucoup d'attention, or, ce sont elles qui sont à la base des reconstructions climatiques actuellement réalisées à partir des chronologies de cerne de bois non carbonisé.

Afin de mieux appréhender les variations du $\delta^{13}\text{C}$ du bois suite à sa carbonisation dans un contexte plus représentatif des foyers domestiques, cette étude se déroule en 3 grandes parties :

Dans une première partie, une approche exploratoire en vue de la caractérisation des carbonisations, à travers les variations des températures, des durées, des taux de carbone a été menée conjointement à une étude des variations de carbonisation pouvant exister le long d'un même cerne.

Dans une seconde partie, l'effet de la carbonisation sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial et du bois final avec la prise en compte différenciée de l'aubier et du duramen a été étudié.

Dans une troisième partie, une étude exploratoire de dendroclimatologie isotopique a été menée sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé en comparaison avec celle menée sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois non carbonisé.

IV.1.) Caractérisation exploratoire des carbonisations en foyer oxygéné

L'étude des variations des températures, des durées, des taux de carbone lors des carbonisations vise, de façon exploratoire, à mieux caractériser les carbonisations ayant lieu dans les foyers domestiques.

IV.1.1.) Développement d'un indice de carbonisation

Lors des deux carbonisations expérimentales menées (Chapitre II), 3 échantillons ont été sélectionnés (B1, B2 et B3) en vue d'une analyse interannuelle et saisonnière des variations de $\delta^{13}\text{C}$ et de taux de carbone. L'échantillon B1 a été placé dans le foyer une fois celui-ci déjà allumé lors de la première carbonisation et les échantillons B2 et B3 ont été placés avant l'allumage du foyer, lors de la deuxième carbonisation. Ils ont été sélectionnés car ils présentaient tous trois un aspect externe proche de celui des charbons issus de foyers domestique et retrouvés en contexte archéologique. Cet aspect était cependant différent entre les 3 échantillons laissant présager des carbonisations hétérogènes. B3 présentait une couleur noir mat homogène sur toute sa surface suggérant une carbonisation très homogène. Les échantillons B1 et B2 présentaient au contraire des zones parfois encore marron très foncées, tendant à indiquer qu'elles étaient probablement encore en torrification lors de leur retrait du foyer. La prise en compte de la température maximale ou de la durée de carbonisation (la durée est ici calculée entre le moment où la température dépasse les 80°C et le moment où la température chute brutalement du fait de la sortie des échantillons du foyer) ne semble pas suffisante pour expliquer les différences de couleurs observées.

Par conséquent, un indice de carbonisation a été calculé pour les échantillons carbonisés expérimentalement. Cet indice prend en compte la température maximale externe de carbonisation (Czimeczik et al., 2002; Turney et al., 2006) et la durée de la carbonisation par le calcul de l'intégrale de la courbe de température en fonction du temps complet de chaque carbonisation. Turney et al. (2006) indiquent que la durée de la carbonisation n'influence pas les variations de taux de carbone ou de $\delta^{13}\text{C}$; cependant, ils prennent une durée minimale de 30 min et maximale de 3 h. Les carbonisations réalisées ici sont bien en-deçà pour des échantillons beaucoup plus gros, il semble donc raisonnable de tenir compte de ce paramètre dans le cadre des carbonisations réalisées dans cette étude. En effet, les secteurs mis au feu présentent un rayon d'environ 7,2 cm pour une largeur maximale de 6,1 à 8,4 cm et une épaisseur de 1,5 cm. Leur carbonisation complète et homogène prend donc un certain temps. Un indice de carbonisation a été calculé, il repose sur l'intégrale complète de la courbe des

variations de température, multipliée par la température maximale, le tout étant divisé par 1000 pour que les résultats soient aisément manipulables. Il prend ainsi en compte aussi bien la durée de carbonisation, les variations de températures au cours du temps et la température maximale (Tableau III-4).

Echantillon	A	B1	B2	B3
T max (°C)	573	683	634	781
Durée (min)	6	10	14	18
IC (°C ² .min)	1996	4180	4214	9395

Tableau III-4- Tableau récapitulatif des températures et des indices de carbonisation (aire sous la courbe X température max) des échantillons étudiés.

Il est important de noter que si B3 reste l'échantillon ayant subi la carbonisation la plus intense d'après le calcul de l'indice, les résultats pour B1 et B2 sont inférieurs à B3 mais assez proches entre eux et par contre supérieurs à A. B1 et B2 semblent donc avoir subi une carbonisation très proche mais ont néanmoins des durées de carbonisation différentes. Ceci pourrait indiquer la carbonisation la plus homogène pour B3, ensuite, moins homogène pour B2 mais plus que B1 et B1, B2 et B3 étant probablement plus homogène que A.

IV.1.2.) Variations de carbonisation à micro-échelle

IV.1.2.a.) Etude par IRTF

Un échantillon, A, a été très peu carbonisé (Température maximale de 573°C, durée de 6 minutes et IC de 1996). Il montre une grande hétérogénéité spatiale de couleur pouvant être le reflet d'une importante hétérogénéité de carbonisation (Figure IV-105). Cette hétérogénéité est présente à trois niveaux :

- 1 - au sein de l'échantillon entier avec une partie plus foncée en haut et plus claire en bas,
- 2 - d'un cerne à l'autre, avec des cernes plus ou moins sombres,
- 3 - au sein d'un même cerne. C'est cette dernière échelle qui nous intéresse ici car au sein d'un même cerne le $\delta^{13}\text{C}$ varie peu sur le bois non carbonisé.

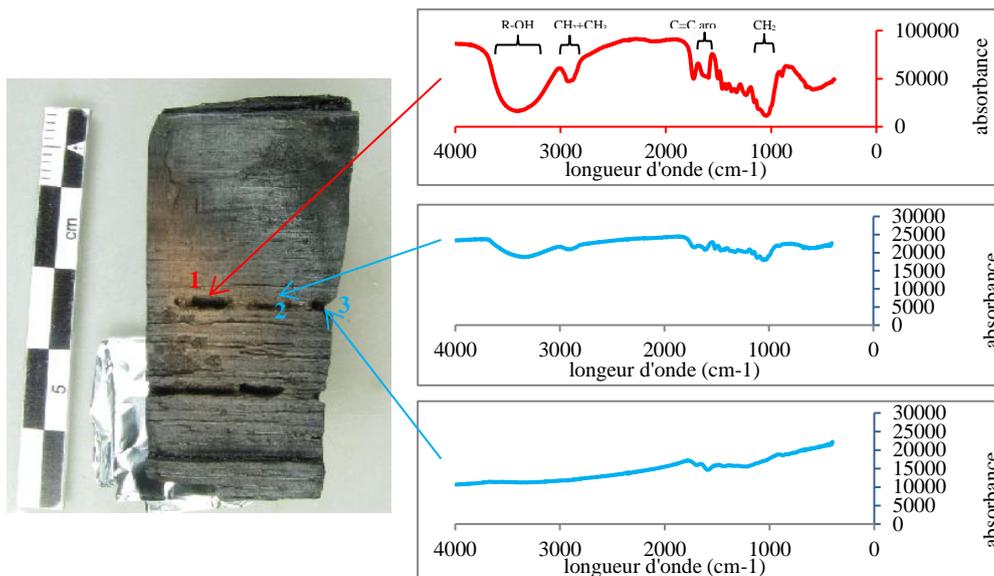


Figure IV-105- Evaluation visuelle et par spectroscopie infra-rouge des variations longitudinales de carbonisation le long d'un même cerne sur le charbon A.

L'étude des variations de carbonisation au sein d'un même cerne par spectroscopie infrarouge sur des échantillons prélevés montre des différences de structures chimiques entre les parties le long d'un dégradé allant du marron au brun très foncé (Figure IV-105). Entre la partie 1 marron sur la gauche du cerne (spectre rouge), qui semble peu carbonisée, et les deux parties brunes à droite 2 et 3, qui semblent l'être plus (spectre bleu), les spectres infrarouges montrent des différences notables. La partie gauche 1, très peu carbonisée, présente un spectre caractéristique du bois avec la présence de liaisons R-OH, CH₂, CH₃ et C=C aromatiques entre autres (spectre rouge). Dans la partie droite, deux sous-parties (2 et 3) sont présentes avec un dégradé allant du brun foncé au brun très foncé et présentent des spectres reflétant des structures chimiques différentes (spectres bleus).

Les variations entre les spectres 1, 2 et 3 reflètent des échantillons aux structures chimiques différentes avec la perte progressive des structures chimique autres que celles aromatiques. La diminution et/ou la disparition des pics entre 1100 et 1700 cm⁻¹ indique la rupture des liaisons C-O, C-H et C-C au cours de la carbonisation. Le maintien des pics entre 1590 et 1600 cm⁻¹ indique des liaisons C=C dans des cycles aromatiques et donc semble refléter une aromatisation de plus en plus importante du bois entre les 3 échantillons. La disparition progressive des pics entre 3600 et 3100 cm⁻¹ reflète la déshydratation de la cellulose (Chen et al., 2008; Guo and Bustin, 1998; Wurster et al., 2015).

La spectroscopie infra-rouge semble donc bien refléter efficacement des différences de carbonisation lors de carbonisation à des températures inférieures à 600°C. Ces résultats rejoignent ceux de Wurster et al. (2015). Néanmoins, l'infrarouge ne semble pas rendre compte de différences de carbonisation au-delà de 600°C où les spectres ne présentent plus de

variations notables (Cohen-Ofri et al., 2006; Wurster et al., 2015). Or, les trois échantillons présentant un aspect proche des charbons archéologiques ont tous eux des températures maximales de carbonisation supérieures à 600°C.

Pour tester si les différences de carbonisation observées ici peuvent être associées à des différences de $\delta^{13}\text{C}$ et de taux de carbone, cette étude a également été conduite par spectrométrie de masse isotopique et analyse élémentaire, non seulement sur l'échantillon A, précédemment présenté, mais sur 3 autres également, un non carbonisé, et, B2 et B3 qui présentent des carbonisations importantes (Figure IV-106). Dans les 4 cas, il s'agit du même numéro de cerne afin de limiter, autant que possible, les variations de $\delta^{13}\text{C}$ non dues à la carbonisation.

IV.1.2.b.) Etude par $\delta^{13}\text{C}$ et taux de carbone

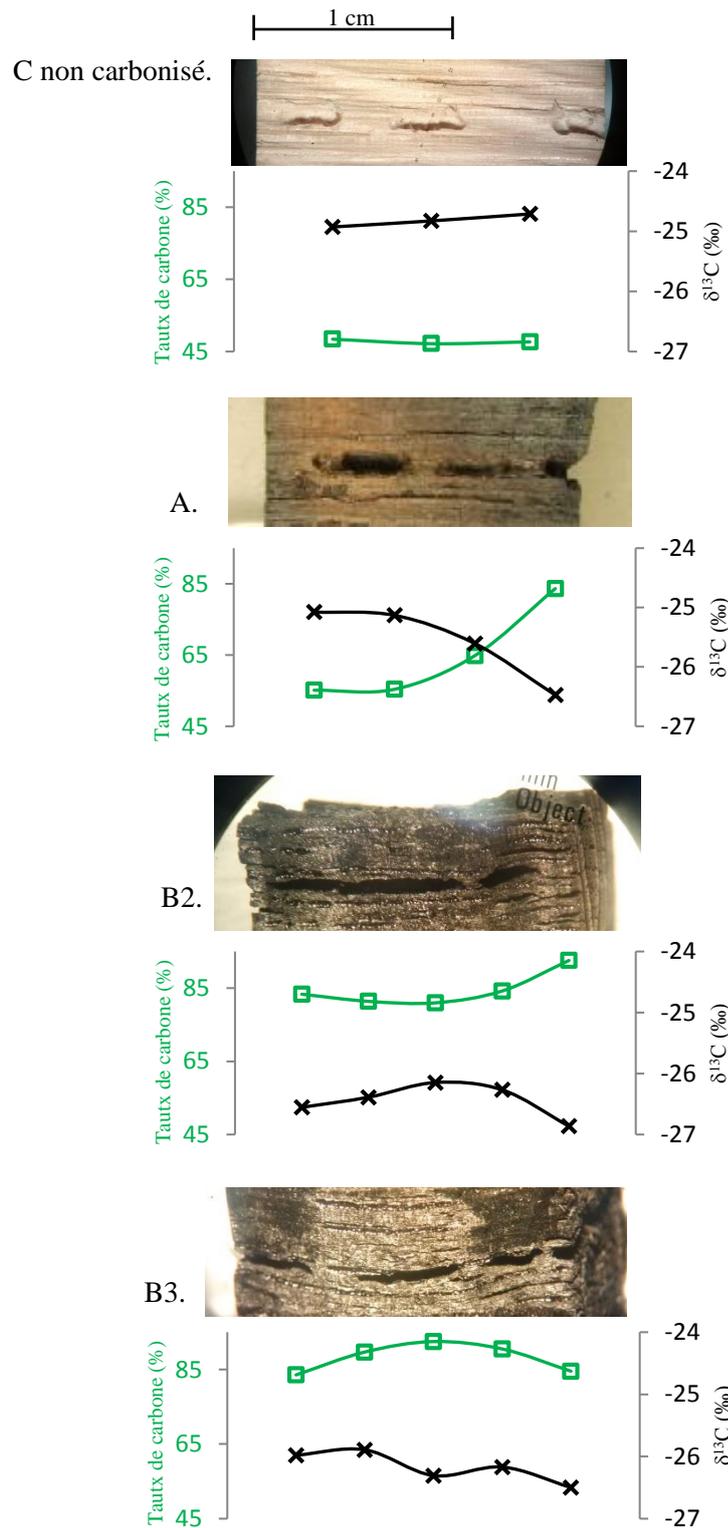


Figure IV-106- Variations spatiales longitudinales du taux de carbone (carrés verts) et du $\delta^{13}\text{C}$ (croix noires) le long d'un même cerne au cours de différentes carbonisations.

Longitudinalement, le taux de carbone et le $\delta^{13}\text{C}$ d'un même cerne non carbonisé, sont constants. Une fois carbonisé, lorsque la carbonisation est très hétérogène, comme on peut le supposer avec l'étude des spectres infra-rouge et des différences de coloration (Figure IV-105,

échantillon A), de fortes variations du taux de carbone et du $\delta^{13}\text{C}$ sont mesurées (1,5‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ et 30% pour le taux de carbone). Ces variations semblent suivre le gradient de couleur et reflètent une augmentation du taux de carbone accompagné d'une diminution du $\delta^{13}\text{C}$, en allant de la partie la plus claire vers la partie la plus foncée. Ces variations sont très semblables à celles enregistrées par Turney et al. (2006) sur des carbonisations expérimentales de bois entre 200 et 800°C. En conséquence, il semble que lors de carbonisation à température modérée (580°C) pouvant entraîner de fortes variations spatiales de carbonisations, cela provoque de fortes variations spatiales du $\delta^{13}\text{C}$ et du taux de carbone.

Lors de carbonisations d'apparence plus homogène (ici B2), les variations de taux de carbone et de $\delta^{13}\text{C}$ sont plus limitées. Le taux de carbone semble augmenter vers le bord de l'échantillon accompagné d'une diminution du $\delta^{13}\text{C}$ (Figure IV-106). Ces variations sont moindres (1‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ et 5% pour le taux de carbone) que celles de l'échantillon A, tendant à indiquer une carbonisation plus homogène. Ces deux variations du $\delta^{13}\text{C}$ sont semblables à ce qu'observe Turney et al. (2006) sur des carbonisations à différentes températures et semblent être le reflet d'une thermo-dégradation différentielle entre la lignine et la cellulose avec un signal $\delta^{13}\text{C}$ tendant vers celui de la lignine suite à une carbonisation de plus en plus importante (Czimczik et al., 2002, Turney et al., 2006).

Le quatrième échantillon (B3) montre également des variations de taux de carbone et de $\delta^{13}\text{C}$. Ces variations ne sont plus anti-corrélées, comme précédemment, mais corrélées. Cette étude montre donc que les variations de taux de carbone et de $\delta^{13}\text{C}$ fluctuent le long d'un continuum d'augmentation de la carbonisation ce qui rejoint les résultats de Turney et al. (2006) où la relation entre le taux de carbone et le $\delta^{13}\text{C}$ n'est pas la même à basse température qu'à haute température (au-delà de 600°C). A basse température elle est interprétée comme de la thermo-dégradation différentielle entre la cellulose et la lignine, à haute température elle est interprétée comme pouvant être du fractionnement isotopique.

Cette étude des micro-variations de taux de carbone et de $\delta^{13}\text{C}$ montre que, quelle que soit la carbonisation, il y a des différences de $\delta^{13}\text{C}$ et de taux de carbone le long d'un même cerne. Le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone peuvent être soit anti-corrélé pour les échantillons A et B2, soit corrélé pour l'échantillon B3 présentant une carbonisation plus intense. En conséquence, il semble que des variations de carbonisation du bois provoquent des variations de $\delta^{13}\text{C}$ et de taux de carbone. Ces variations de $\delta^{13}\text{C}$ et de taux de carbone ne sont cependant pas identiques entre les carbonisations. Afin d'essayer de détailler ces différences, il a été décidé d'étudier les carbonisations les plus intenses (B1, B2 et B3) de façon plus approfondie (étude interannuelle et saisonnière) car ce sont celles qui semblent le plus se rapprocher des charbons archéologiques issues de foyers domestiques.

IV.2.1.) Etude des variations de taux de carbone

IV.2.1.a.) Etude de l'ensemble des valeurs de taux de carbone

L'un des moyens de tenter d'évaluer l'intensité d'une carbonisation est de mesurer le taux de carbone de l'échantillon carbonisé (Aguilera et al., 2012; Ferrio et al., 2006; Turney et al., 2006). Les résultats présentés précédemment ont montré que, dans le cas de carbonisation intense en foyer oxygéné, cette variation du taux de carbone en fonction de la carbonisation semble présenter une importante variabilité. Afin de tenter d'appréhender plus précisément cette variabilité, le taux de carbone de l'ensemble des échantillons de B1, B2 et B3 (bois initial et bois final de chaque cerne) a été pris en compte sous la forme de diagrammes de Tukey.

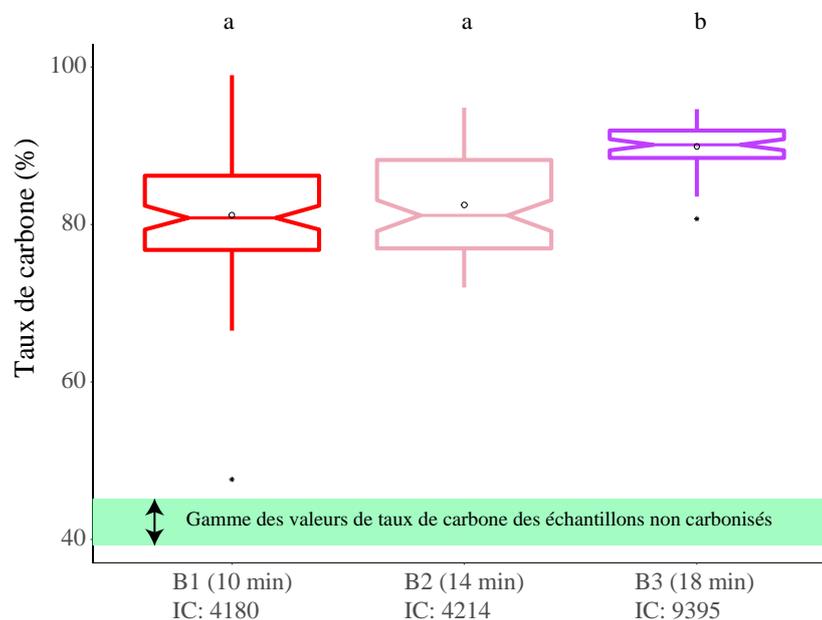


Figure IV-107- Valeurs du taux de carbone des 3 échantillons étudiés (défini avec leur durée et leur indice de carbonisation). En vert, gamme de valeur dans le bois non carbonisé

L'étude des valeurs de taux de carbone des échantillons montre qu'il est compris entre 48 et 98% avec une médiane à 85% (Figure IV-107). Il est significativement plus élevé que celui des échantillons non carbonisés qui est compris entre 40 et 46%. Entre les 3 échantillons, B1 et B2 présentent une distribution des valeurs de taux de carbone statistiquement équivalentes même si B2 semble légèrement plus élevé que B1. L'échantillon B3 montre des taux de carbone significativement plus élevés et une gamme de valeurs plus restreinte (Dunn test $p < 0,05$; Levene test $p > 0,05$). En outre, cette étude montre que, lors de la prise en compte de l'ensemble des échantillons de B1, B2 et B3, les différences de taux de carbone ne semblent refléter qu'une différence importante d'indice de carbonisation. Les indices de carbonisation de B1 et B2 présentent moins de différence et les gammes de valeurs sont semblables, même si légèrement supérieure pour B2 tout comme son indice de carbonisation. Il apparaît ici vraisemblable que,

dans le cadre de carbonisation en foyer oxygéné présentant une forte variabilité, l'étude des valeurs du taux de carbone ne puisse permettre de distinguer que des carbonisations d'intensité très différentes.

L'échantillonnage du bois initial et du bois final permet d'étudier les distributions des valeurs de taux de carbone en différenciant ces deux compartiments ainsi que l'aubier et le duramen (Figure IV-108).

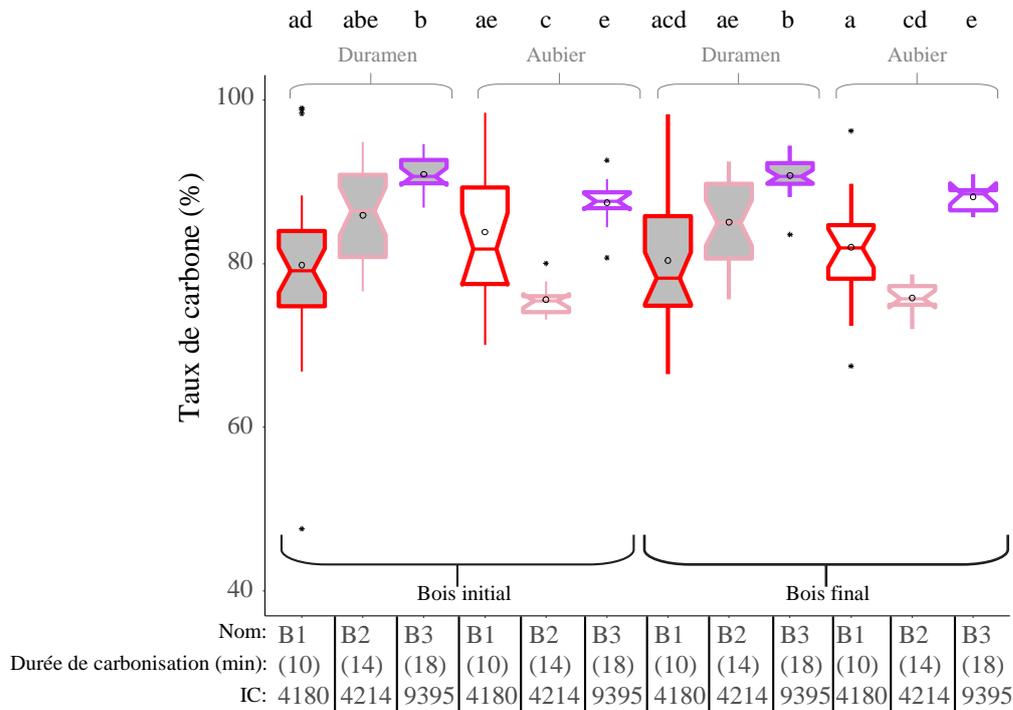


Figure IV-108- Valeurs du taux de carbone des 3 échantillons carbonisés avec différenciation aubier/duramen et bois initial/bois final.

Entre le bois initial et le bois final de chaque chemin, il n'y a pas de différences significatives du taux de carbone. De ce fait, lors de l'étude du taux de carbone, par exemple sur les charbons archéologiques, la différenciation bois initial et bois final n'est pas nécessaire.

Dans l'aubier ou dans le duramen, il semble qu'un même schéma de variation du taux de carbone se dessine, qu'il s'agisse du bois initial ou du bois final. Pour le duramen, il y a une augmentation du taux de carbone entre B1, B2 et B3 et pour l'aubier il y a une baisse entre B1 et B2 et une augmentation entre B2 et B3, avec B3 pouvant être supérieur à B1. Entre le duramen et l'aubier, pour B2 et B3, la distribution des valeurs de taux de carbone est significativement différente avec un aubier moins riche en carbone. Ces différences de réaction à la carbonisation entre l'aubier et le duramen sont à rapprocher du fait que le bois d'aubier semble plus sensible à la carbonisation que le duramen chez le chêne (Paradis-Grenouillet and Dufraisse, 2017). Le duramen est appauvri en eau et plus dense que l'aubier et il est possible qu'il soit, de ce fait, dégradé thermiquement différemment. En effet, d'après TenWolde et al. (1988) la teneur en eau du bois influe sur sa thermodégradabilité.

Dans le duramen, l'augmentation du taux de carbone entre les 3 échantillons semble refléter l'augmentation de la durée de la carbonisation, et non la température maximale de carbonisation ou l'indice de carbonisation. Il semble possible de relier cette durée de carbonisation croissante à une homogénéisation de plus en plus importante de la carbonisation des échantillons, avec des taux de carbone de plus en plus importants. Dans l'aubier, les fluctuations du taux de carbone entre B1, B2 et B3 sont plus difficilement explicables.

IV.2.1.b.) Etude des variations interannuelles

La prise en compte cerne à cerne du taux de carbone permet de tracer ses variations chronologiques (Figure IV-109). Ces variations peuvent renseigner sur des différences de carbonisation le long de la rondelle.

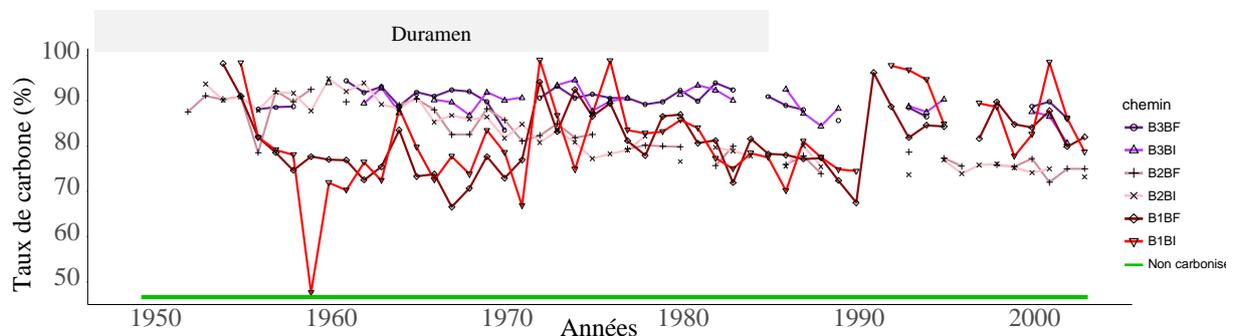


Figure IV-109- Organisation chronologique des variations du taux de carbone des 3 échantillons carbonisés. BF, Bois Final ; BI, Bois Initial. En vert, estimation dans le bois non carbonisé

Il apparaît d'après la Figure IV-109 que la carbonisation entraîne des variations interannuelles de taux de carbone alors qu'il est relativement constant dans le bois non carbonisé. Les variations interannuelles de taux de carbone semblent plus faibles pour B3 et B2 par rapport à B1. B2 possède une tendance à long terme à la diminution (Cox and Stuart test $p < 0,05$). Ceci pourrait être le reflet d'une carbonisation plus importante du côté moelle que du côté écorce. En effet, l'échantillon B2 était placé avec la moelle dirigée vers le centre du foyer et c'est par cette partie que le feu a progressé. En outre, en dehors de cette tendance à la diminution sur l'ensemble de l'échantillon B2, les taux de carbone de B3 et B2 semble plus homogènes que ceux de B1. Ceci tendrait à indiquer une carbonisation plus homogène de B3 et B2 à l'échelle interannuelle. Il apparaît enfin qu'aucun effet de cœur ne semble présent sur les variations de taux de carbone des morceaux de rondelle puisque le centre des échantillons ne présente pas de valeurs typiquement différentes des bords.

Cette étude montre que B3, qui présente l'indice de carbonisation le plus élevé, la température maximale la plus élevée et la durée de carbonisation la plus élevée, possède également le taux de carbone le plus élevé et le plus homogène. De ce fait, dans le cas où l'intégralité de morceau carbonisé est présente et analysable, les valeurs du taux de carbone

rassemblées sous la forme de diagramme de Tukey semblent ne pouvoir renseigner que sur des différences importantes de carbonisation. Cependant, on se gardera de conclure que le taux de carbone est un bon indice du taux de carbonisation de manière générale. En effet, plusieurs cernes de B1 et B2 possèdent les mêmes taux de carbone que ceux de B3 tout en ayant un indice de carbonisation très inférieur. Le taux global de carbone des échantillons B, B2 et B3 cache donc en fait une importante hétérogénéité spatiale, interne aux échantillons.

En outre, B1 et B2 possèdent des indices de carbonisation différents, des températures maximales de carbonisation différentes et des durées de carbonisation différentes, mais présentent des valeurs de taux de carbone statistiquement équivalentes. Là encore, cette équivalence cache en fait une importante hétérogénéité déjà partiellement mise en lumière par l'étude des valeurs du taux de carbone compartiment par compartiment sous la forme de diagrammes de Tukey. Durant le début de la chronologie (1950-1971), B2 est significativement plus riche en carbone que B et la fin de la chronologie c'est l'inverse. Le taux de carbone augmente avec la carbonisation, mais il n'est pas forcément, dans le cadre de carbonisations en foyer oxygéné, le reflet direct de la température à laquelle les échantillons de bois ont été carbonisés. Il peut en outre fortement varier spatialement au sein d'un morceau de bois carbonisé ce qui rend donc hasardeuse toute reconstruction de la température de carbonisation ou de la durée de la carbonisation, à partir du taux de carbone.

Néanmoins, il est important de considérer que les indices de carbonisation et les températures de carbonisation proviennent d'un thermocouple apposé sur l'échantillon. Les températures de carbonisation de chaque cerne et de chaque partie de cerne ne sont donc pas connues. Les variations interannuelles et saisonnières de taux de carbone pourraient donc refléter des variations de températures de carbonisation entre les cernes non visible par la mesure réalisée à partir du thermocouple. Les études présentant les variations de taux de carbone en fonction de la carbonisation montrent cependant toutes qu'à partir de 600°C environ le taux de carbone n'augmentent plus linéairement avec la température mais atteint un plateau aux alentours de 80% (Ascough et al., 2008; Braadbaart and Poole, 2008; Byrne and Nagle, 1997; Deldicque et al., 2016; Turney et al., 2006). Ici, les carbonisations de B1, B2 et B3 ont toutes atteintes des températures de carbonisation supérieures. En outre, les gammes de variation de B1, B2 et B3 sont situées aux alentours de cette valeur de 80%. Les variations interannuelles de taux de carbone, malgré l'absence de données de températures à proximité de chaque cerne pour le vérifier, ne reflètent probablement pas des différences de carbonisation entre les cernes.

En outre, lors de l'étude du taux de carbone de charbons archéologiques, leur situation à l'intérieur de la buche est difficile à appréhender. Donc, sans la possibilité d'avoir l'intégralité de la chronologie, les taux de carbone mesurés pourrait en fait cacher l'importante disparité des valeurs ici mises en lumière, et, amener à conclure à des différences de carbonisation probablement surestimées, ou même fausses si les valeurs sont au-delà de 80%

IV.2.) Effets des carbonisations expérimentales sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois

IV.2.1.) Gammes de valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé

IV.2.1.a.) Comparaison des trois échantillons B1, B2 et B3

Plusieurs études (Czimczik et al., 2002; Ferrio et al., 2006; Hall et al., 2008; Turney et al., 2006) ont montré que la carbonisation pouvait avoir un effet sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois. Les deux expériences de carbonisation effectuées, et l'échantillonnage cerne à cerne permettent d'étudier cet effet dans un premier temps, en étudiant la distribution des valeurs sous la forme de diagramme de Tukey et, dans un deuxième temps, en organisant chronologiquement les mesures, ce qui permet de comparer les chronologies avant et après carbonisation.

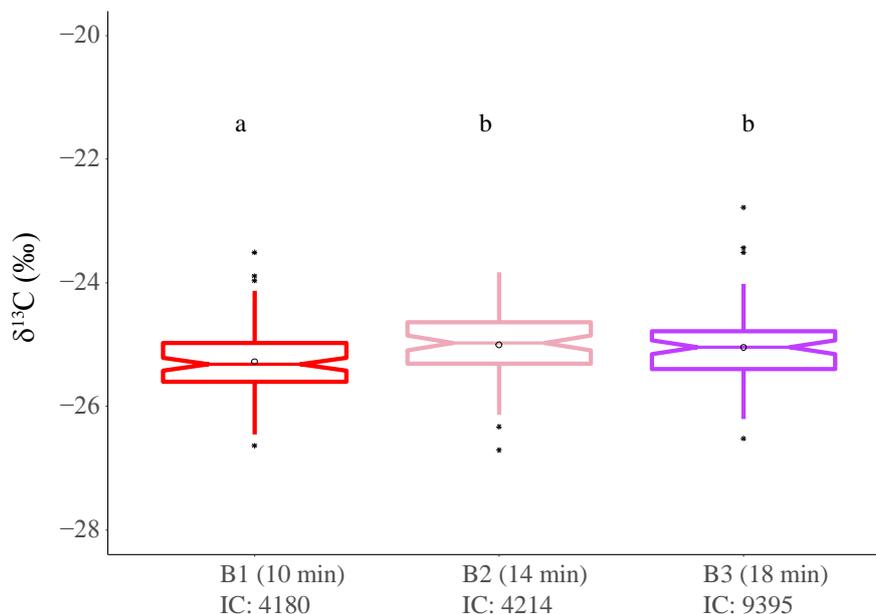


Figure IV-110- Valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ des 3 échantillons carbonisés.

La figure IV-110 montre que le $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé est compris entre -26,7 et -22,8‰ avec une médiane à -25,1‰, soit une gamme proche de celle de Turney et al. (2006) (-27,1 ; -25,8‰). Les distributions des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des échantillons B2 et B3 sont équivalentes mais significativement supérieures à celles de B1. Cette différence de distribution entre les valeurs des 3 échantillons avec B3 et B2 supérieurs à B1 est distincte de celles du taux de carbone où B3 et B2 étaient identiques et inférieurs à B3. Le $\delta^{13}\text{C}$ pourrait donc être relativement indépendant du taux de carbone pour les échantillons B1, B2 et B3.

Les différences avec les valeurs de bois non carbonisé peuvent être exprimées à travers le calcul du $\Delta_{\text{carbonisation}}$ pour chaque cerne ($\Delta_{\text{carbonisation}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{carbonisé}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{non carbonisé}}$; Figure IV-111).

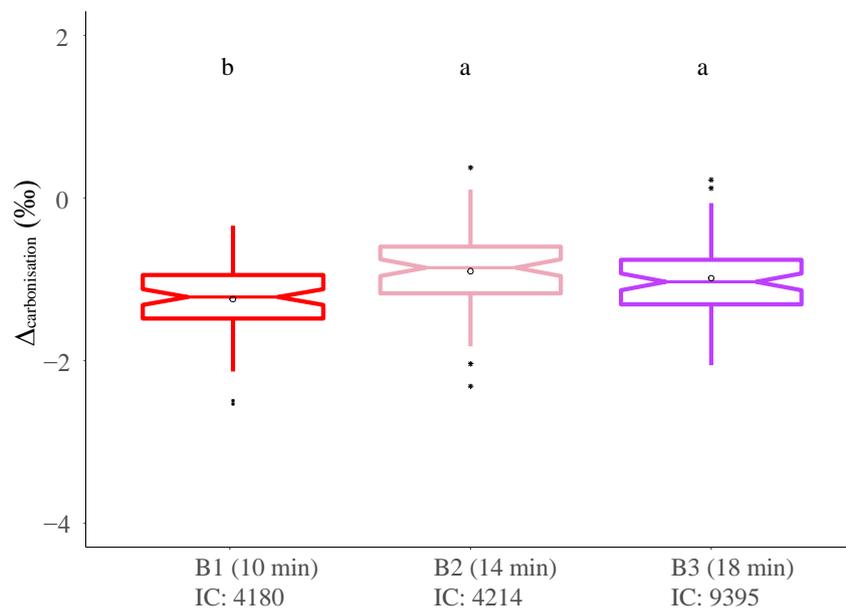


Figure IV-111- Valeurs du $\Delta_{\text{carbonisation}}$ des 3 échantillons.

Cette figure montre que l'effet de la carbonisation sur l'ensemble des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ est un abaissement médian de 1‰ avec des valeurs de $\Delta_{\text{carbonisation}}$ comprises entre -2,5 et +0,4‰. Cette gamme est supérieure à celle de l'ensemble des études sur la carbonisation du bois (Chapitre I). Il est possible que la variabilité des conditions de carbonisation existante dans un foyer entraîne une gamme de valeurs du $\Delta_{\text{carbonisation}}$ supérieure à celles obtenues en utilisant des conditions de carbonisation plus contrôlées comme celles d'un four. L'étude des 3 échantillons montre que B2 et B3 présente une distribution de leurs valeurs de $\Delta_{\text{carbonisation}}$ équivalente mais significativement plus élevée que B1. La carbonisation a donc eu un effet plus important sur le $\delta^{13}\text{C}$ de B1 que sur celui de B2 et B3 sans pour autant que cette différence puisse être liée à des variations d'indice de carbonisation, de durée de carbonisation ou de température maximale de carbonisation.

IV.2.1.b.) Prise en compte de l'aubier, du duramen, du bois initial et du bois final

Le $\Delta_{\text{carbonisation}}$ de l'ensemble des compartiments du bois étudiés séparément est présenté (Figure IV-112).

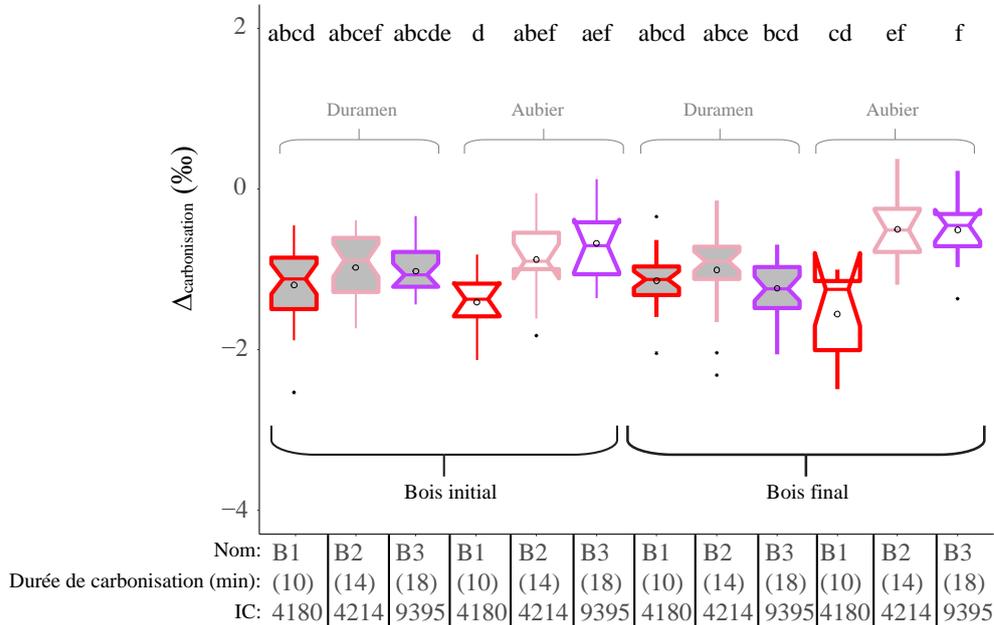


Figure IV-112- Valeurs du $\Delta_{\text{carbonisation}}$ des 3 échantillons avec la distinction des différents compartiments du bois étudiés.

L'impact de la carbonisation sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois, dans le duramen, est semblable entre les trois échantillons pour le bois initial et le bois final (Figure IV-112).

Dans l'aubier, l'impact de la carbonisation est plus fort pour B1 que ce soit le bois initial ou le bois final, B3 et B2 étant, eux, similaires. Le $\Delta_{\text{carbonisation}}$ semble donc refléter une carbonisation différente au niveau de l'aubier entre B1 et le groupe B2 B3. La principale différence existante entre l'échantillon B1 et les échantillons B2, B3 est le fait que B1 fait partie de la première expérience de carbonisation où les échantillons ont été mis au feu une fois le feu déjà bien allumé. Pour B2 et B3, leur placement s'est fait avant le départ du feu. Il est donc possible que le placement de B1 à l'intérieur d'un foyer déjà bien allumé ait provoqué un impact plus fort de la carbonisation indépendamment de la température et de la durée de celle-ci.

Dans le cadre de l'étude des possibles variations du $\delta^{13}\text{C}$ et du taux de carbone lors de la carbonisation, on peut noter que le taux de carbone, dans le duramen, était en augmentation entre B1, B2 et B3. Or, ce schéma ne se retrouve pas dans le $\Delta_{\text{carbonisation}}$. En outre, dans l'aubier B1 semblait supérieur à B2 mais inférieur à B3, or, ce schéma ne se retrouve là encore pas dans l'étude du $\Delta_{\text{carbonisation}}$. Le taux de carbone ne semble donc pas strictement refléter les variations du $\delta^{13}\text{C}$ du bois suite à sa carbonisation, même en différenciant les compartiments du bois étudiés.

Afin de préciser les différences de $\Delta_{\text{carbonisation}}$ observées lors de l'étude de l'ensemble des compartiments, une étude compartiment par compartiment est faite.

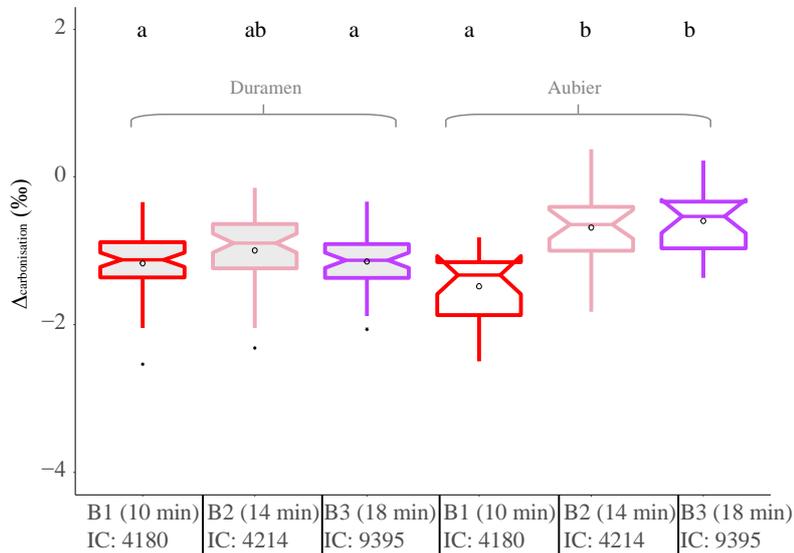


Figure IV-113- Valeurs du $\Delta_{\text{carbonisation}}$ des 3 échantillons avec la distinction aubier/duramen.

La différenciation de l'aubier et du duramen permet de montrer que dans le duramen, il n'existe pas de différence dans la distribution des valeurs de $\Delta_{\text{carbonisation}}$ entre les 3 échantillons (Figure IV-113). Dans l'aubier, les échantillons B2 et B3 ont un $\Delta_{\text{carbonisation}}$ plus élevés que les autres échantillons.

Cette différence de l'aubier de B2 et B3, par rapport à leur duramen, peut être interprétée à la lumière de leurs taux de carbone moins importants montrés précédemment. La différenciation aubier/duramen tend ici à indiquer que le $\Delta_{\text{carbonisation}}$ de l'aubier est plus élevé, conjointement à un taux de carbone plus bas, et donc peut être à une réaction à la carbonisation différente de l'aubier par rapport au duramen. Ceci corrobore l'étude de Paradis-Grenouillet et Dufraise (2017). En outre, les différences de composition biochimique entre le duramen et l'aubier (Chapitre 1) peuvent jouer un rôle dans l'impact qu'a la carbonisation sur le $\delta^{13}\text{C}$ en perturbant la thermodégradabilité de la lignine et de la cellulose.

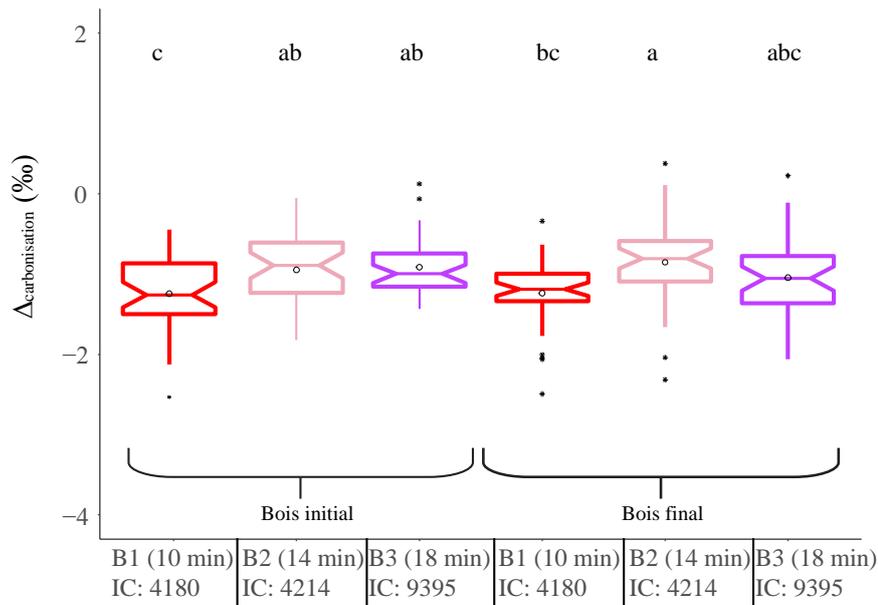


Figure IV-114- Gamme de variation du $\Delta_{\text{carbonisation}}$ des 3 échantillons avec la distinction bois.

Les valeurs du $\Delta_{\text{carbonisation}}$, entre le bois initial et le bois final, dans un même échantillon, sont les mêmes (Figure IV-114). Ce résultat est en accord avec celui de l'étude du taux de carbone qui avait montré des taux de carbone semblables entre le bois initial et le bois final d'un même échantillon (figure IV-108). Malgré des différences anatomiques entre un bois initial constitué de gros vaisseaux et un bois final constitué de petits vaisseaux et de fibres, l'impact de la carbonisation sur le $\delta^{13}\text{C}$ est le même.

Comme dans le cadre de l'étude de l'impact de la carbonisation sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois, Le $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ ($\Delta_{\text{saisonnalité}} = \delta^{13}\text{C}$ bois initial – $\delta^{13}\text{C}$ bois final), indice sensible à certaines composantes climatiques, pourrait avoir été impacté par la carbonisation. Il a donc été décidé de comparer, en séparant l'aubier du duramen, ses valeurs avant et après carbonisation en calculant son $\Delta_{\text{carbonisation}}$ (Figure IV-115).

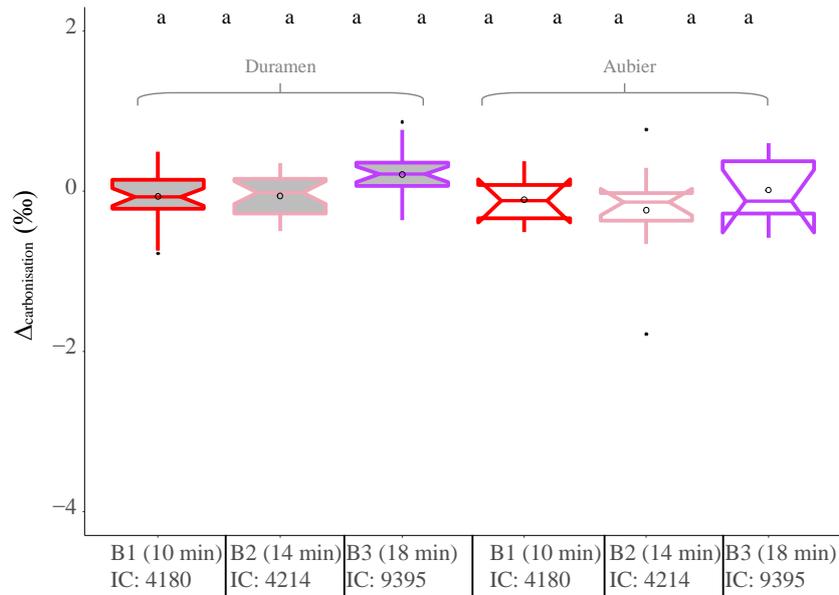


Figure IV-115- Valeurs du $\Delta_{\text{carbonisation}}$ du $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ des 3 échantillons.

Le $\Delta_{\text{carbonisation}}$ du $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ ne présente pas de différences significatives entre les trois carbonisations que ce soit dans l'aubier ou dans le duramen. Leurs médianes sont proches de 0 ce qui semblerait indiquer que la carbonisation n'a pas d'effet sur la différence de $\delta^{13}\text{C}$ entre le bois initial et le bois final d'un même cerne. Ceci corrobore l'absence de différence entre le $\Delta_{\text{carbonisation}}$ du bois initial et celui du bois final précédemment montrée (Figure IV-114) et la précise en prenant en compte l'aubier et le duramen.

IV.2.2.) Etude multi-proxy des variations du $\delta^{13}\text{C}$ cerne à cerne des charbons expérimentaux

Dans cette partie, les échantillons B1, B2 et B3 et les Rho les concernant sont écrits pour des questions de lisibilité sous la forme **B1** (Rho=x,xx), **B2** (Rho=x,xx) et **B3** (Rho=x,xx).

IV.2.2.a.) $\delta^{13}\text{C}$ et taux de carbone

L'étude de Turney et al. (2006) ainsi que les résultats ci-dessus montrent que lors de la carbonisation, le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone varient de façon inverse dans un premier temps, puis dans le même sens si la carbonisation est très intense. L'étude cerne à cerne des échantillons carbonisés permet de tester les relations, d'une part entre le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone des échantillons carbonisés, et d'autre part entre le $\delta^{13}\text{C}$ des échantillons carbonisés et non carbonisés. Cette étude menée à l'échelle des variations interannuelles et saisonnières, et, dans le cadre de carbonisations en foyer oxygéné.

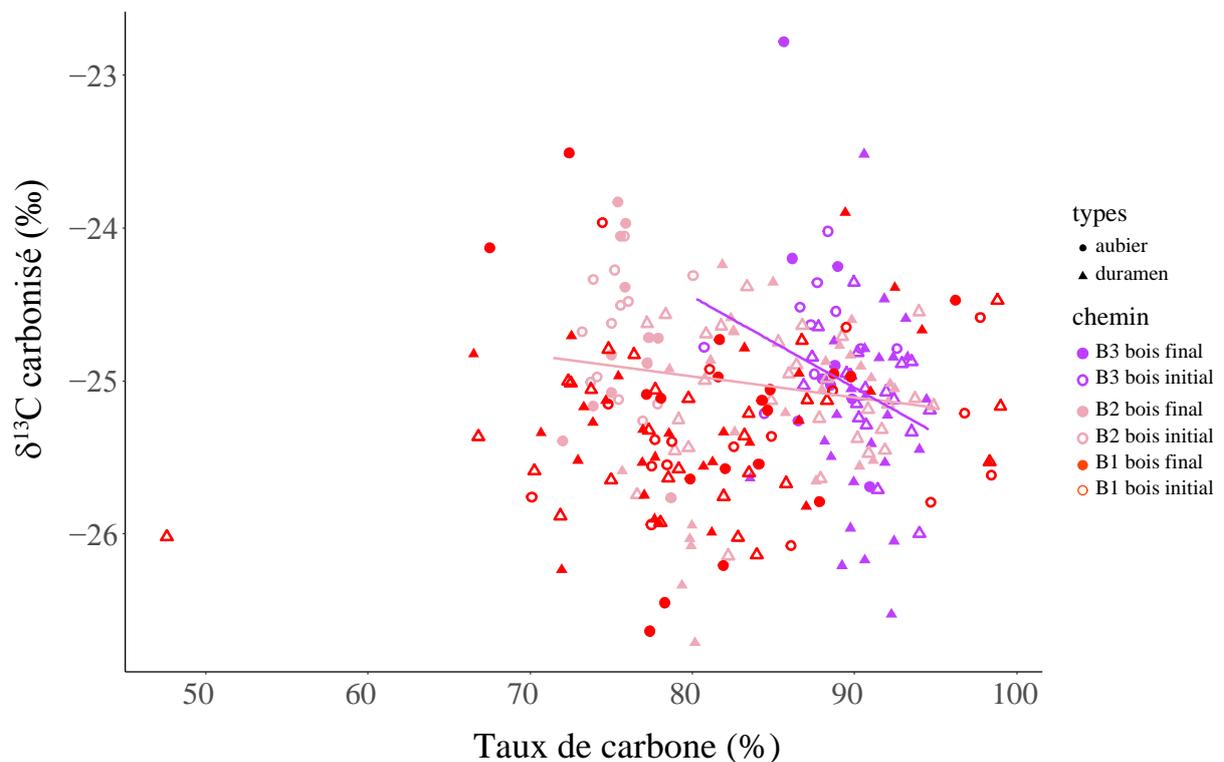


Figure IIV-116- $\delta^{13}\text{C}$ des échantillons carbonisés en fonction du taux de carbone des échantillons carbonisés.

La prise en compte, dans leur totalité, des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et de taux de carbone ne montre pas de tendance significative (Rho= 0,043) Figure IV-116. En observant échantillon par échantillon (**B1**, **B2** et **B3**, aubier/duramen et bois initial/bois final confondus), les deux échantillons B2 et B3 montrent une tendance faible mais significative avec une diminution des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ pour une augmentation du taux de carbone (Rho=-0,22 et Rho=-0,29 respectivement). Cette anti-corrélation de **B2** ne reflète pas les variations observées à l'échelle d'un seul cerne (Figure

IV-106) où le $\delta^{13}\text{C}$ variait en même temps que le taux de carbone. L'échantillon **B1** montre quant à lui un Rho positif de **0,12** mais non significatif. Une certaine variabilité semble donc exister dans les relations existantes entre le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone sans qu'elle soit aisément appréhendable.

Il est possible de faire la même étude en prenant en compte le bois initial, le bois final, l'aubier et le duramen (Figure IV-117).

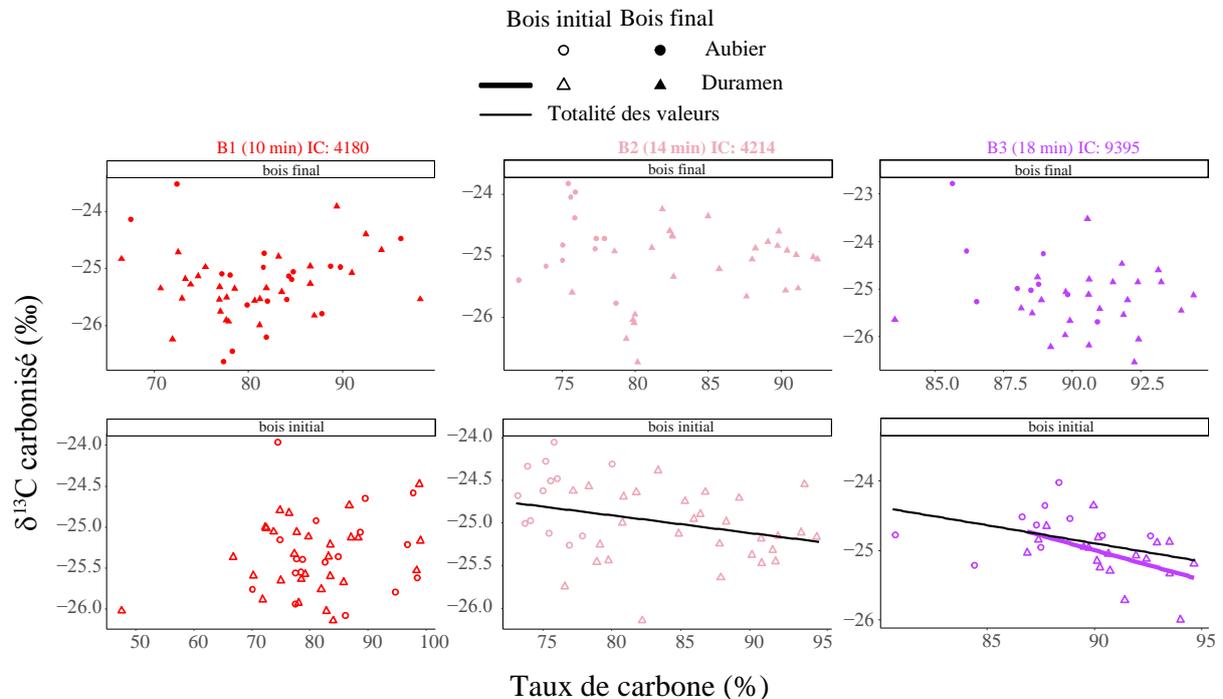


Figure IV-117- $\delta^{13}\text{C}$ carbonisé en fonction du taux de carbone des échantillons carbonisés pour l'ensemble des compartiments du bois étudiés.

Les tendances semblent être les mêmes entre le bois initial et le bois final, par contre leur significativité peut être différente. Pour **B2** et **B3**, la tendance entre le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone (aubier et duramen confondus) n'est significative que dans le bois initial (Rho=**-0,37** et Rho=**-0,51** respectivement).

La durée ou l'intensité de la carbonisation ne semble pas avoir d'effet sur les relations entre le $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé et le taux de carbone lorsque les carbonisations sont d'aspect relativement homogènes et les taux de carbone élevés.

- Pour **B1**, il n'y a pas de tendance significative dans l'aubier et le duramen que ce soit pour le bois initial ou le bois final (Tableau IV-5).

- Pour **B2**, il n'y a pas de tendance significative dans l'aubier ou dans le duramen que ce soit pour le bois initial ou le bois final (Tableau IV-5). Par contre, la répartition des points entre l'aubier et le duramen crée la tendance générale (aubier et duramen confondus) avec un $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé plus élevé et des valeurs de taux de carbone plus faibles dans l'aubier, particulièrement pour le bois initial.

- L'échantillon **B3** possède la même particularité avec un bois initial et un bois final dont les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ sont plus élevées dans l'aubier également moins riches en carbone que le duramen (Tableau IV-5). Cette répartition aboutie à une tendance significative dans le bois initial.

	B1		B2		B3	
	aubier	duramen	aubier	duramen	aubier	duramen
Bois initial	0,09	0,09	0,02	-0,07	0,10	-0,6
Bois final	0,04	0,16	0,15	0,27	-0,6	0,16

Tableau IV-5- Matrice des corrélations entre le $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé et le taux de carbone en fonction des différents compartiments du bois étudiés. En gras : valeurs significatives au seuil de 5%

Ces résultats montrent donc que les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial carbonisé de **B2** et **B3** semblent avoir des variations corrélées à celles de leurs taux de carbone résultantes de différences de répartition des points entre l'aubier et le duramen. Cette différence se reflète plus dans le bois initial que dans le bois final, peut-être à cause du caractère poreux du bois initial, couplé à une teneur en eau plus importante de l'aubier, facilite l'évacuation de l'eau vaporisée lors de la première phase de la carbonisation.

IV.2.2.b.) impact de la carbonisation ($\Delta_{\text{carbonisation}}$) en relation avec le taux de carbone

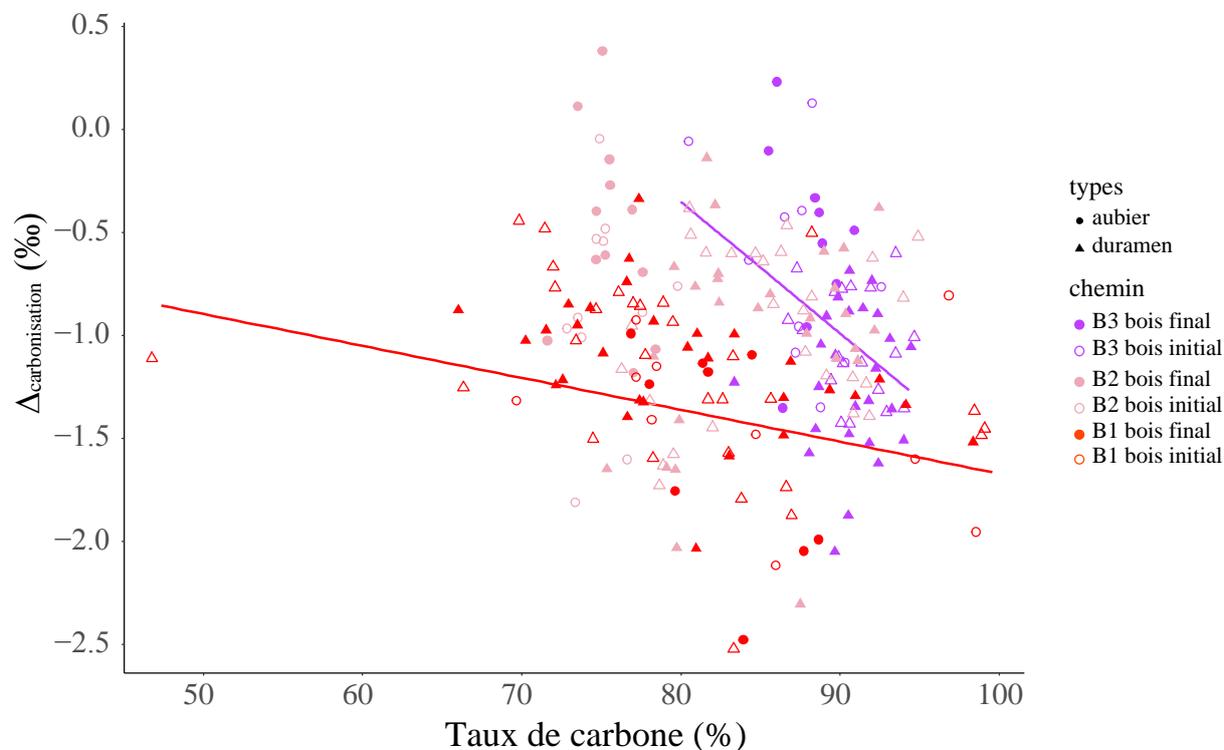


Figure IV-118- $\Delta_{\text{carbonisation}}$ en fonction du taux de carbone des échantillons carbonisés.

Les valeurs de $\Delta_{\text{carbonisation}}$ et de taux de carbone ne sont pas corrélées significativement lorsqu'elles sont prises dans leur intégralité (Rho=-0,16) Figure IV-118. Individuellement, **B1**

et **B3** présentent des valeurs de $\Delta_{\text{carbonisation}}$ qui diminuent significativement lors de l'augmentation du taux de carbone ($Rho = -0,54$ et $-0,33$ respectivement ($p < 0,05$)). Pour **B3** le $\delta^{13}C$ du bois carbonisé et $\Delta_{\text{carbonisation}}$ varient avec le taux de carbone. En revanche, pour **B2** seul le $\delta^{13}C$ du bois carbonisé varie avec le taux carbone. Pour **B1**, la situation est opposée. La Figure IV-118 met donc en relief la grande variabilité des relations pouvant ressortir lors de carbonisation entre le $\delta^{13}C$ et le taux de carbone.

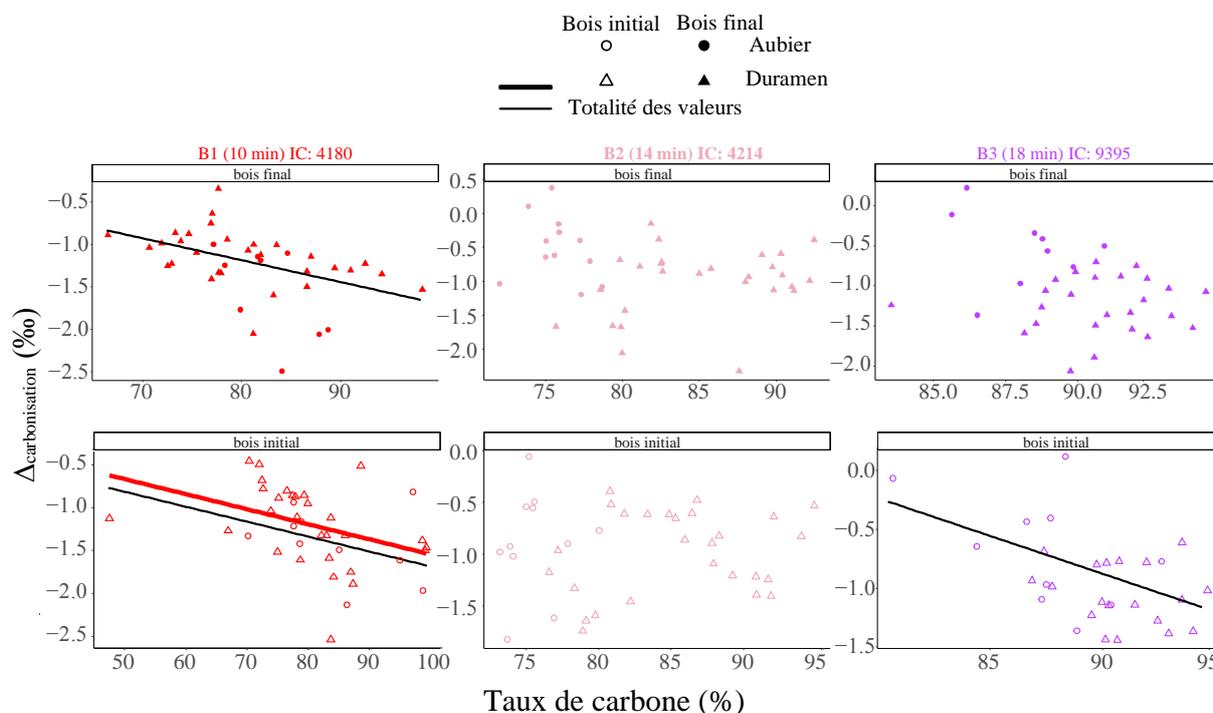


Figure IV-119- : $\Delta_{\text{carbonisation}}$ en fonction du taux de carbone des échantillons carbonisés pour l'ensemble des compartiments du bois étudiés.

Il semble exister une tendance commune au bois initial et au bois final entre les variations de $\Delta_{\text{carbonisation}}$ et celles du taux de carbone des échantillons (aubier et duramen confondus) avec une diminution du $\Delta_{\text{carbonisation}}$ lors d'une augmentation du taux de carbone pour **B1**, **B2** et **B3**, Figure IV-119, ($Rho = -0,53$ ($p < 0,05$) bois initial et $-0,56$ ($p < 0,05$) bois final ; $0,04$ bois initial et $-0,22$ bois final ; $-0,42$ ($p < 0,05$) bois initial et $-0,24$ bois final, respectivement pour **B1**, **B2** et **B3**).

Les relations entre le $\Delta_{\text{carbonisation}}$ et le taux de carbone des échantillons carbonisés ne semblent pas être le reflet du temps de carbonisation ou de l'intensité de la carbonisation lorsque les carbonisations sont relativement homogènes et les taux de carbone élevés.

- Pour **B1**, une tendance à la diminution du $\Delta_{\text{carbonisation}}$ suite à l'augmentation du taux de carbone est présente dans l'aubier et le duramen, sans forcément être significative, mais participe au fait que la tendance globale pour le bois initial et pour le bois final est significative (Tableau IV-6). Le $\delta^{13}C$ du bois carbonisé de **B1** est cependant indépendant des variations de

taux de carbone. Pour **B1**, le $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé est indépendant de la carbonisation alors que l'impact de la carbonisation semble, lui, être dépendant. Cette particularité semble indiquer que les relations que l'on établit habituellement entre l'augmentation du taux de carbone et un abaissement du $\delta^{13}\text{C}$ ne sont pas aussi simples. Si les deux phénomènes (augmentation du taux de carbone et baisse du $\delta^{13}\text{C}$) ont certes lieu lors de la carbonisation, ils ne semblent cependant pas être strictement corrélés entre eux, ni avec de possibles variations de carbonisation.

- Pour **B2**, aucune tendance significative n'est présente quel que soit le compartiment du bois pris en compte, aubier, duramen, bois initial, bois final (Tableau IV-6). De ce fait le lien précédemment établi entre le $\delta^{13}\text{C}$ carbonisé du bois initial de **B2** et le taux de carbone ne semble pas refléter une influence de la carbonisation sur les variations du $\delta^{13}\text{C}$ carbonisé du bois initial de **B2**.

- Pour **B3**, le $\Delta_{\text{carbonisation}}$ et le $\delta^{13}\text{C}$ carbonisé varient en même temps que taux de carbone pour le bois initial dans l'aubier et le duramen, sans que ces variations soient significatives (Tableau IV-6). Pour le bois final, les variations semblent moins corrélées que ce soit dans l'aubier ou dans le duramen (Tableau IV-6).

	B1		B2		B3	
	aubier	duramen	aubier	duramen	aubier	duramen
Bois initial	-0,39	-0,56	0,35	0,15	-0,42	-0,16
Bois final	-0,52	-0,53	-0,35	0,21	-0,33	0,08

Tableau IV-6- Matrice des corrélations entre le $\Delta_{\text{carbonisation}}$ et le taux de carbone en fonction des différents compartiments du bois étudiés. En gras : valeurs significatives au seuil de 5%

Le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone du bois carbonisé de façon expérimentale en présence d'oxygène, semblent avoir des variations parfois positives, parfois négatives, significatives ou non. L'utilisation du taux de carbone pour remonter à une température de carbonisation, ou, pour évaluer l'impact qu'a eu la carbonisation sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois semble donc, d'après les présents résultats, ambitieux. Le taux de carbone semble en effet très variable, probablement du fait des conditions très diverses de carbonisation présentes dans un foyer. En outre, l'étude des variations de $\delta^{13}\text{C}$ et de taux de carbone au sein d'un même cerne présenté chapitre III.3.2.b montre que le $\delta^{13}\text{C}$ peut être le reflet de différence de thermodégradabilité entre lignine et cellulose et/ou de fractionnement isotopique à haute température. L'augmentation du taux de carbone, est, lui, le reflet de la volatilisation des groupes fonctionnels constitués d'hydrogène, d'oxygène et d'azote.

Les processus engendrant les variations de $\delta^{13}\text{C}$ et de taux de carbone lors d'une carbonisation semblent donc liés, mais pas exclusivement dépendant l'un de l'autre, sur tout le continuum de température/intensité de la carbonisation.

Le $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé ne semble pas être directement fonction de variations locales de carbonisation comme cela a été montré par les résultats ci-dessus, Il apparaît donc primordial d'étudier ses possibles corrélations avec son équivalent non carbonisé.

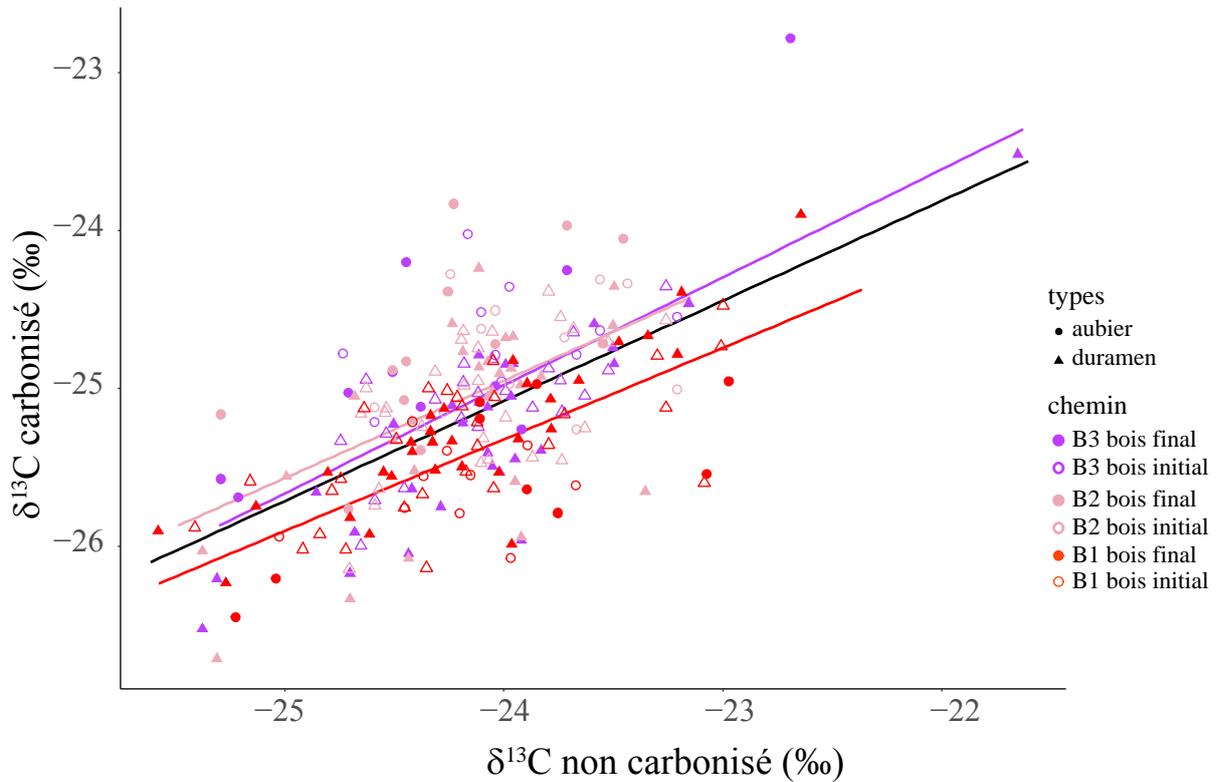


Figure IV-120- $\delta^{13}\text{C}$ carbonisé en fonction du $\delta^{13}\text{C}$ non carbonisé.

Le $\delta^{13}\text{C}$ carbonisé est significativement et positivement corrélé à son équivalent non carbonisé quels que soient les échantillons pris en compte : l'intégralité des valeurs ou **B1**, **B2** et **B3** pris séparément (Rho=0,53 ; 0,64 ; 0,46 et 0,60 respectivement) Figure IV-120. Cette tendance a été ensuite testée dans les différents compartiments du bois :

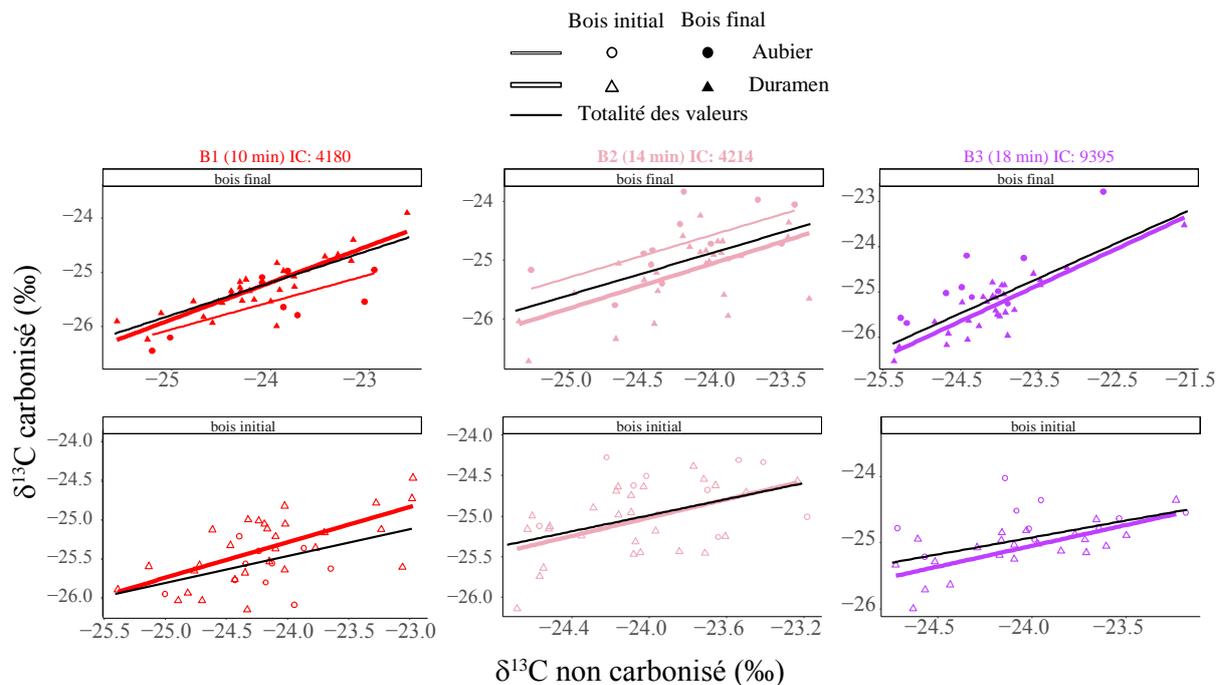


Figure IV-121- $\delta^{13}\text{C}$ carbonisé en fonction du $\delta^{13}\text{C}$ non carbonisé pour l'ensemble des compartiments du bois étudiés.

Le $\delta^{13}\text{C}$ carbonisé et non carbonisé est toujours significativement corrélé pour l'ensemble des valeurs (aubier et duramen confondus) du bois initial et le bois final pour **B1**, **B2** et **B3** Figure IV-121, (Rho=**0,53** bois initial ; **0,72** bois final ; **0,37** bois initial ; **0,5** bois final ; **0,53** bois initial ; **0,63** bois final, respectivement pour **B1**, **B2** et **B3**). Les relations entre le $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé et non carbonisé ne semblent pas être le reflet du temps de carbonisation ou de l'intensité de la carbonisation lorsqu'il s'agit de carbonisations d'aspect relativement homogène.

- Pour **B1**, la tendance est statistiquement significative seulement dans le duramen pour le bois initial et dans l'aubier et le duramen pour le bois final (Tableau IV-7).
- Pour **B2**, la tendance est également statistiquement significative seulement dans le duramen pour le bois initial et dans l'aubier et le duramen pour le bois final (Tableau IV-7).
- Pour **B3**, la tendance est statistiquement significative seulement dans le duramen pour le bois initial et le bois final (Tableau IV-7).

	B1		B2		B3	
	aubier	duramen	aubier	duramen	aubier	duramen
Bois initial	0,15	0,64	0,15	0,39	0,15	0,64
Bois final	0,58	0,84	0,78	0,43	0,62	0,74

Tableau IV-7- Matrice des corrélations entre le $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé et celui du bois non carbonisé en fonction des différents compartiments du bois étudiés. En gras : valeurs significatives au seuil de 5%

La carbonisation ne semble donc pas effacer les variations du $\delta^{13}\text{C}$ du bois non carbonisé, même dans le cas d'une carbonisation intense comme celle de B3.

IV.2.2.d.) Impact de la carbonisation ($\Delta_{\text{carbonisation}}$) et $\delta^{13}\text{C}$

Afin de préciser l'impact de la carbonisation, le $\Delta_{\text{carbonisation}}$ en fonction du $\delta^{13}\text{C}$ du bois non carbonisé ou carbonisé a été étudié. Ici, de par le calcul du $\Delta_{\text{carbonisation}}$, qui est la soustraction du $\delta^{13}\text{C}$ carbonisé avec le $\delta^{13}\text{C}$ non carbonisé ; aucune corrélation n'est calculée, seul l'aspect du nuage de point est pris en compte.

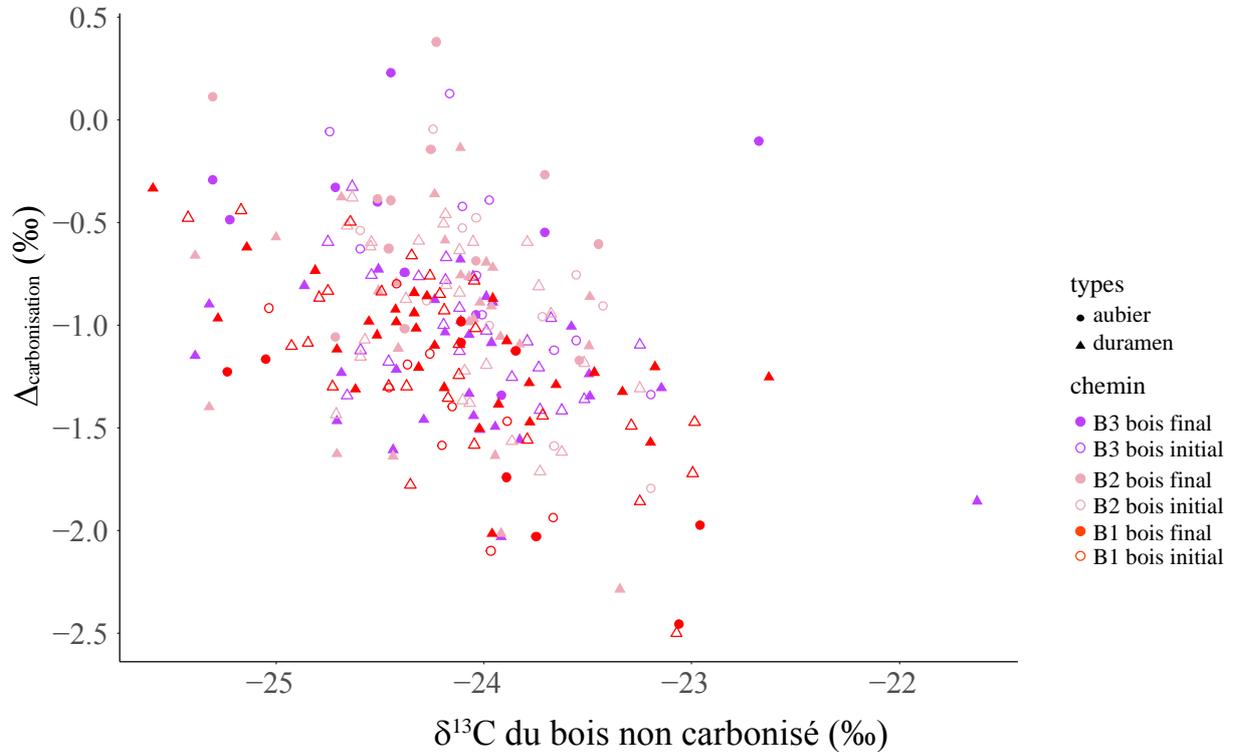


Figure IV-122- $\Delta_{\text{carbonisation}}$ en fonction du $\delta^{13}\text{C}$ non carbonisé.

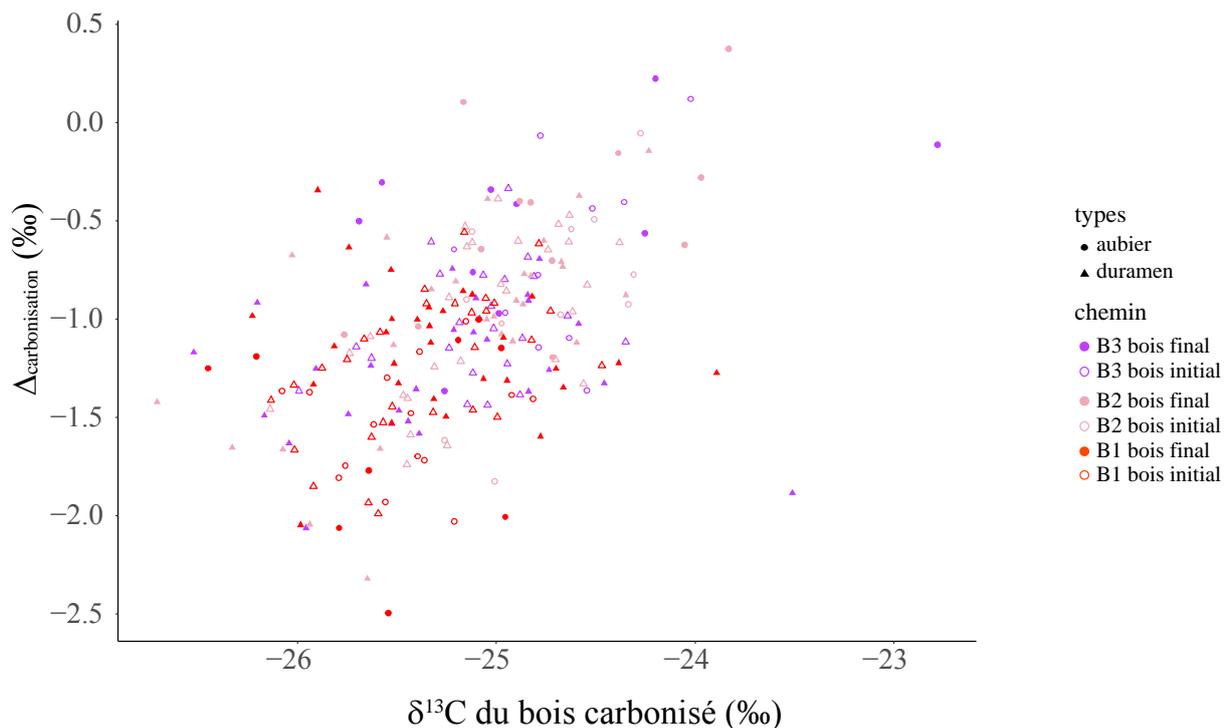


Figure IV-123- $\Delta_{\text{carbonisation}}$ en fonction du $\delta^{13}\text{C}$ carbonisé.

Les cernes ayant un $\delta^{13}\text{C}$ du bois non carbonisé élevé ont tendance à avoir un impact de la carbonisation également plus élevé et un $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé moins élevé (Figure IV-122). Le $\delta^{13}\text{C}$ des cernes est principalement la moyenne pondérée du $\delta^{13}\text{C}$ de la lignine et de la cellulose qu'ils contiennent. Il est possible d'émettre l'hypothèse que les cernes ayant un $\delta^{13}\text{C}$ élevé soient plus riches en cellulose, qu'en lignine dont la signature isotopique est plus basse (Loader et al., 2003). En première approximation, la cellulose est thermodégradée plus rapidement que la lignine (Byrne and Nagle, 1997; Czimeczik et al., 2002). De ce fait, un cerne plus riche en cellulose sera plus impacté par la carbonisation qu'un cerne riche en lignine. Son $\Delta_{\text{carbonisation}}$ sera donc probablement plus important. Néanmoins ces variations possibles entre des cernes ayant un rapport lignine/cellulose différent sont faibles et ne semblent pas perturber le fait que le $\delta^{13}\text{C}$ des cernes avant et après carbonisation soit fortement corrélé. Par contre dans le cas de l'étude du $\delta^{13}\text{C}$ de charbons archéologiques cette possibilité emble être à prendre en compte dans le cas où d'importantes différences de rapport lignine/cellulose existent comme c'est le cas du bois de tension ou de compression par rapport au bois normal (Chapitre I).

IV.4.2.e.) Rapport du $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ avant et après carbonisation

Le $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ ne semble pas impacté par la carbonisation (chapitre IV, Figure IV-115) et il est de ce fait intéressant de tester les corrélations des valeurs du $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ entre avant et après les carbonisations (Figure IV-124).

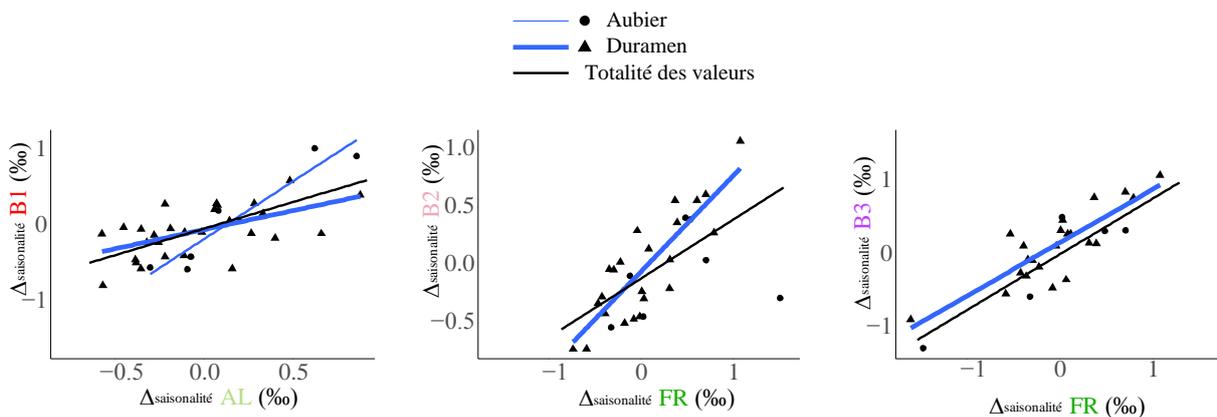


Figure IV-124- $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ des trois échantillons carbonisés en fonction l'un de l'autres et en fonction de leur équivalents non carbonisés

Les valeurs du $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ avant et après carbonisation semblent être corrélées avec des coefficients de corrélation toujours significatifs et élevés lorsque l'on considère l'ensemble des valeurs (aubier et duramen confondus) pour B1, B2 et B3 (Rho= 0,6 ; 0,69 et 0,76 respectivement (Figure IV-124)). L'étude séparée de l'aubier et du duramen montre que les relations ne sont principalement significatives que dans le duramen (Tableau IV-8).

	B1 vs A1		B2 vs Fr		B3 vs Fr	
	aubier	duramen	aubier	duramen	aubier	duramen
Rho	0,89	0,55	0,43	0,79	0,70	0,73

Tableau IV-8- Matrice des corrélations entre le $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ du bois carbonisé et celui du bois non carbonisé en fonction des différents compartiments du bois étudiés. En gras : valeurs significatives au seuil de 5%

Le fait que les variations de $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ ne soient pas impactées par la carbonisation est en accord avec l'absence d'impact significatif de la carbonisation sur le $\Delta_{\text{saisonnalité}}$. La carbonisation impacte en effet de manière analogue le bois initial et le bois final (Figure IV-114). De ce fait, cet indice semble être adapté à son utilisation sur des charbons archéologiques puisqu'aucune correction de ses valeurs du fait de la carbonisation ne sera à mettre en œuvre.

IV.3.) Comparaison des relations $\delta^{13}\text{C}$ - climat calculées avant et après carbonisation

IV.3.1.) Dendrochronologie isotopique ($\delta^{13}\text{C}$) du bois carbonisé

IV.3.1.a.) Variations chronologiques du $\delta^{13}\text{C}$ de B1 par rapport à celles du $\delta^{13}\text{C}$ non carbonisé

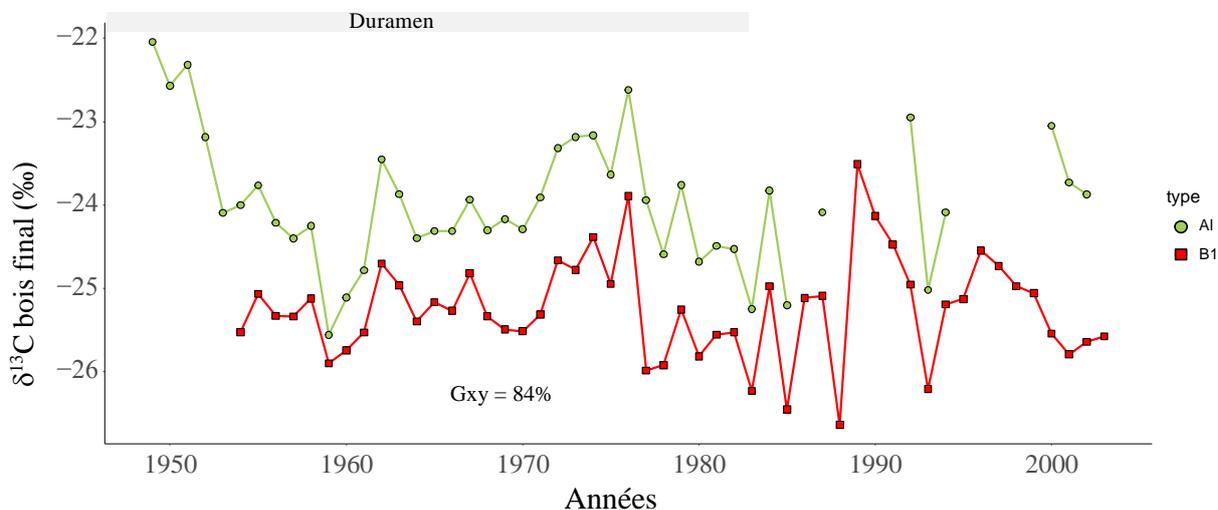


Figure IV-125- $\delta^{13}\text{C}$ du bois final carbonisé et non carbonisé.

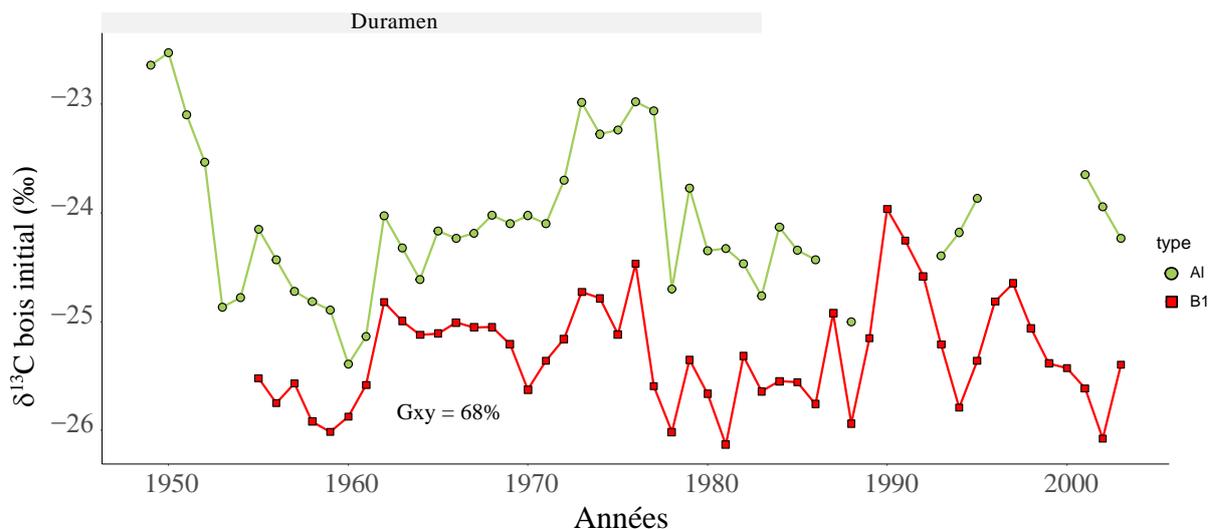


Figure IV-126- $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial carbonisé et non carbonisé.

Les chronologies de $\delta^{13}\text{C}$ du bois final et du bois initial carbonisé sont synchronisées et corrélées significativement avec leur équivalent non carbonisé (Figure IV-125,126 ; Tableau IV-9). De ce fait les variations interannuelles de $\delta^{13}\text{C}$ carbonisés de B1 semblent être le reflet de celles du $\delta^{13}\text{C}$ non carbonisé.

	B1	
	Bois final	Bois initial
Rho	0,72	0,53
Coefficient de Gleichlaufigkeit	84%	68%

Tableau IV-9- Tableau des valeurs de corrélation et de synchronisation des chronologies. Les Rho sont significatifs ($\alpha=5\%$)

IV.3.1.b.) Variations chronologiques du $\delta^{13}\text{C}$ de B2 par rapport à celles du $\delta^{13}\text{C}$ non carbonisé

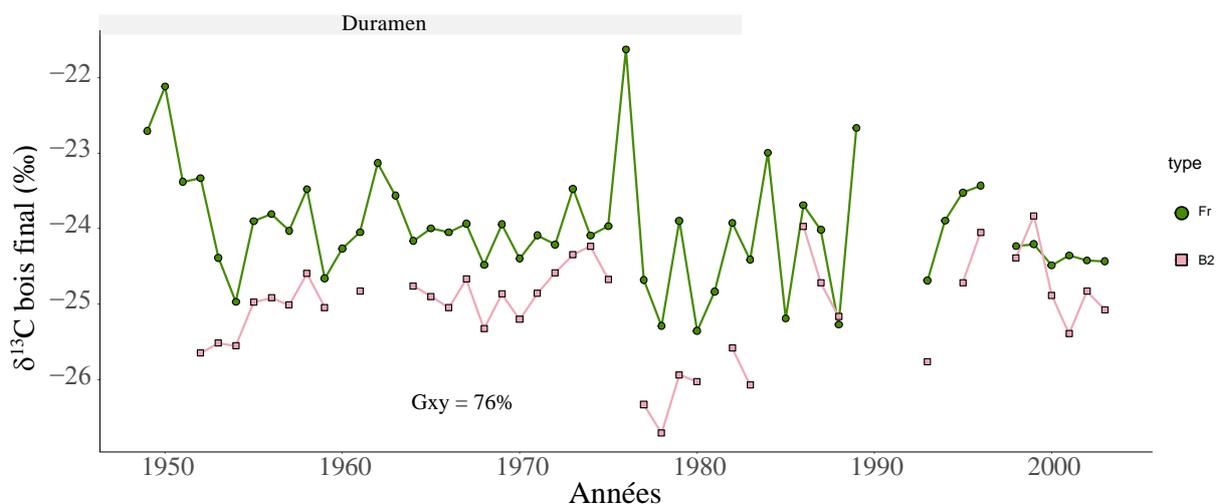


Figure IV-127- $\delta^{13}\text{C}$ du bois final carbonisé et non carbonisé de B2.

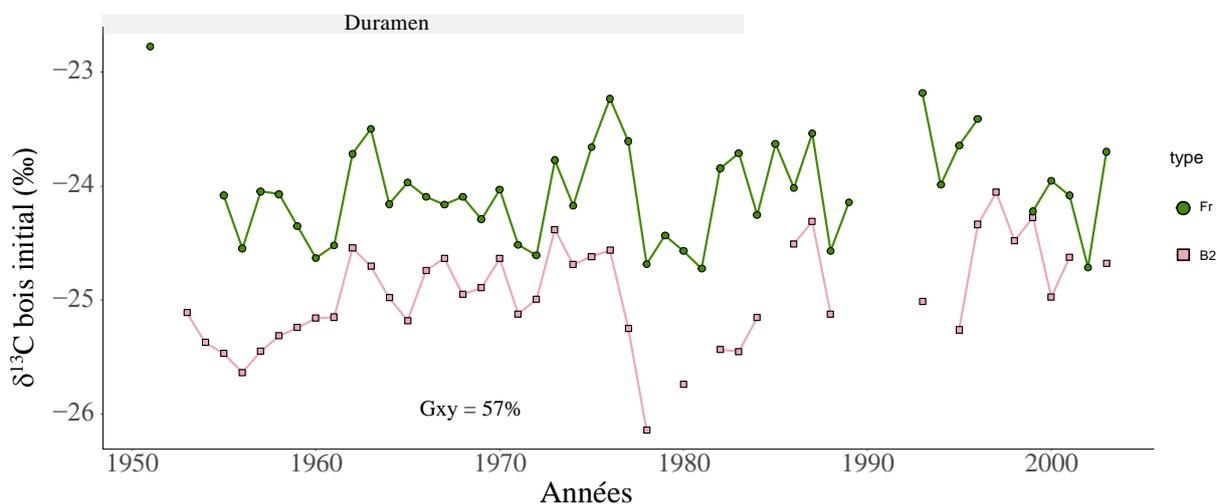


Figure IV-128- $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial carbonisé et non carbonisé de B2.

Les variations interannuelles de $\delta^{13}\text{C}$ du bois final et du bois initial carbonisé de B2 sont synchronisées et significativement corrélées avec celles du bois non carbonisées (Figure IV-127,128 ; Tableau IV-10). Les variations sont ici moins corrélées que pour B1 avec un coefficient plus bas mais il faut considérer, suite à un problème matériel, un nombre important de valeurs manquantes pour le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final de B2 ce qui peut abaisser le taux de corrélation calculé.

	B2	
	Bois final	Bois initial
Rho	0,50	0,37
Coefficient de Gleichlaeufigkeit	76%	57%

Tableau IV-10- Tableau des valeurs de corrélation et de synchronisation des chronologies. Les Rho sont significatifs ($\alpha=5\%$)

IV.3.1.c.) Variations chronologiques du $\delta^{13}\text{C}$ de B3 par rapport à celles du $\delta^{13}\text{C}$ non carbonisé

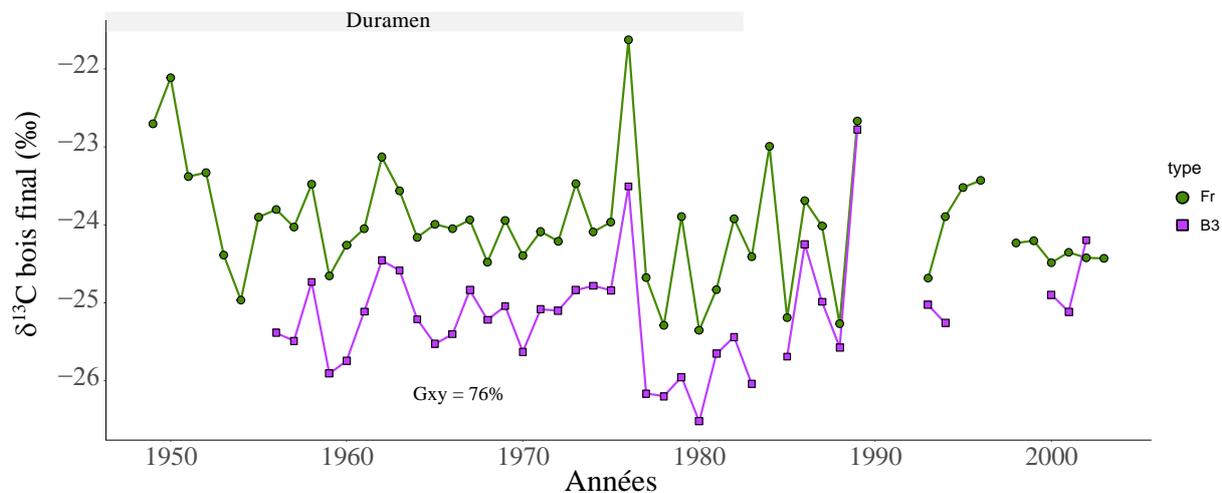


Figure IV-129- $\delta^{13}\text{C}$ du bois final carbonisé et non carbonisé de B3.

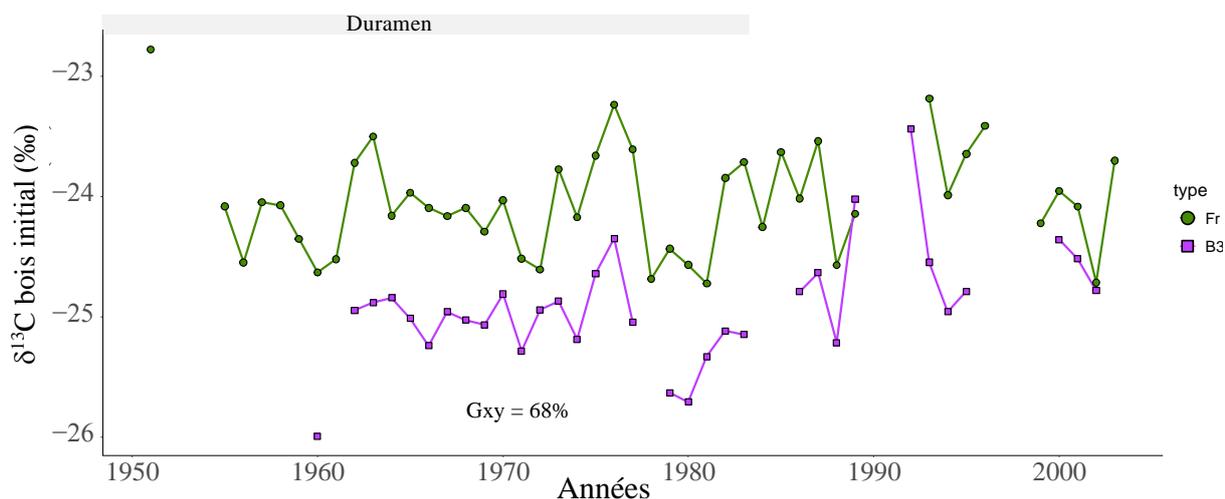


Figure IV-130- $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial carbonisé et non carbonisé de B3.

Les variations interannuelles de $\delta^{13}\text{C}$ du bois final et du bois initial carbonisé de B3 sont synchronisées et significativement corrélées (Figure 129,130 ; Tableau IV-11). Une carbonisation intense maintient donc les variations interannuelles du $\delta^{13}\text{C}$ du bois final malgré de possibles différences de carbonisation entre les cernes difficilement appréhendables.

	B3	
	Bois final	Bois initial
Rho	0,63	0,53
Coefficient de Gleichlaeufigkeit	76%	68%

Tableau IV-11- Tableau des valeurs de corrélation et de synchronisation des chronologies. Les Rho sont significatifs ($\alpha=5\%$)

Ceci indique qu'une carbonisation intense maintient les variations interannuelles de $\delta^{13}\text{C}$ des cerne de bois. Or, le $\delta^{13}\text{C}$ des échantillons de B3 était apparu corrélé avec les taux de carbone, ce qui aurait pu indiquer une influence des variations de carbonisation sur les variations du $\delta^{13}\text{C}$ de B3 qui aurait pu entraîner une perte ou une modification des variations interannuelles de $\delta^{13}\text{C}$. Cette étude montre qu'il n'en est rien, une carbonisation, qu'elle soit plus ou moins intense avec un indice de carbonisation s'étendant entre 4180 et 9395 pour B1, B2 et B3, conserve les variations interannuelles du $\delta^{13}\text{C}$ du bois.

IV.3.1.d.) Variations chronologiques du $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ avant et après carbonisation

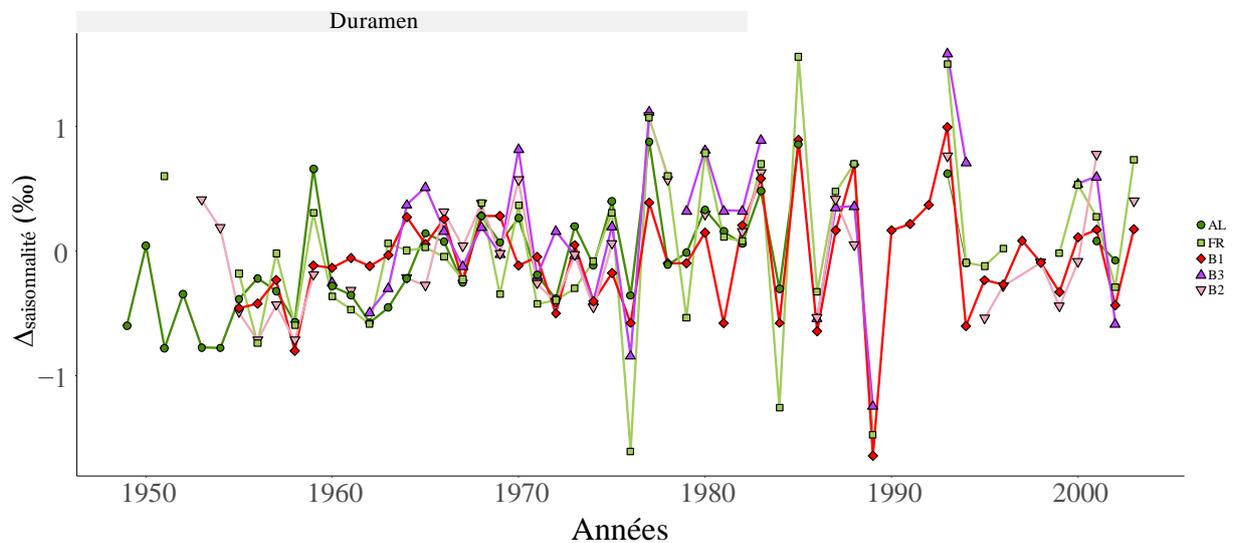


Figure IV-131- Variations interannuelles du $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ du bois carbonisé et non carbonisé

Les variations chronologiques du $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ apparaissent comme peu dépendantes de la carbonisation ce qui corrobore les résultats obtenus lors de l'étude des gammes de valeurs de l'impact de la carbonisation sur le $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ qui avait montrée des valeurs proches de 0 ainsi que l'étude des nuages de points qui avait montré que les valeurs de $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ avant et après carbonisation semblaient fortement corrélées (Figure IV-131). Il apparaît ici qu'effectivement, les variations interannuelles du $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ des échantillons carbonisés semblent être le reflet de celles non carbonisées.

IV.3.1.e.) Implications

L'étude des variations interannuelles du $\delta^{13}\text{C}$ du bois montre que la carbonisation, bien qu'impactant significativement le $\delta^{13}\text{C}$ du bois, ne provoque pas de changement significatif dans les variations interannuelles, que ce soit pour le bois final ou le bois initial du cerne. Les différences d'intensité de carbonisation ou de temps de carbonisation entre B1, B2 et B3 ne

semblent pas impacter les relations entre les variations interannuelles de $\delta^{13}\text{C}$ carbonisé et non carbonisé. Le maintien des variations est cependant plus variable pour le bois initial où les corrélations entre le $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé et celui non carbonisé sont moindres. Le bois initial, de par son anatomie poreuse facilite les échanges gazeux avec l'extérieur lors des carbonisations. Cette augmentation des échanges est susceptible, par l'adjonction d'une nouvelle variable, d'entraîner une augmentation ou une diminution de l'impact de la carbonisation en fonction de ces échanges, et donc d'augmenter la variabilité du $\delta^{13}\text{C}$ carbonisé. De ce fait, il semble important de considérer avec plus de précaution les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial que celles du bois final. Cependant, au vu des résultats précédents, il apparaît possible d'utiliser le $\delta^{13}\text{C}$ des cernes de charbons issus d'un foyer oxygéné pour des reconstructions climatiques étant donné que les variations interannuelles sont maintenues après la carbonisation.

IV.3.2.) Comparaison des réponses calculées avant et après carbonisation

L'étude exploratoire de dendroclimatologie isotopique sur du bois carbonisé en comparaison de celle faite sur le bois non carbonisé est réalisée en ne prenant en compte que les valeurs moyennes de $\delta^{13}\text{C}$ carbonisé et non carbonisé.

IV.3.2.a.) Variations des températures et des précipitations en rapport avec celles du $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé

Le maintien des variations interannuelles du $\delta^{13}\text{C}$ du bois lors de la carbonisation permet de tester les relations entre le $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé et certaines variables climatiques, ou régresseurs climatiques (Figure IV-132,133).

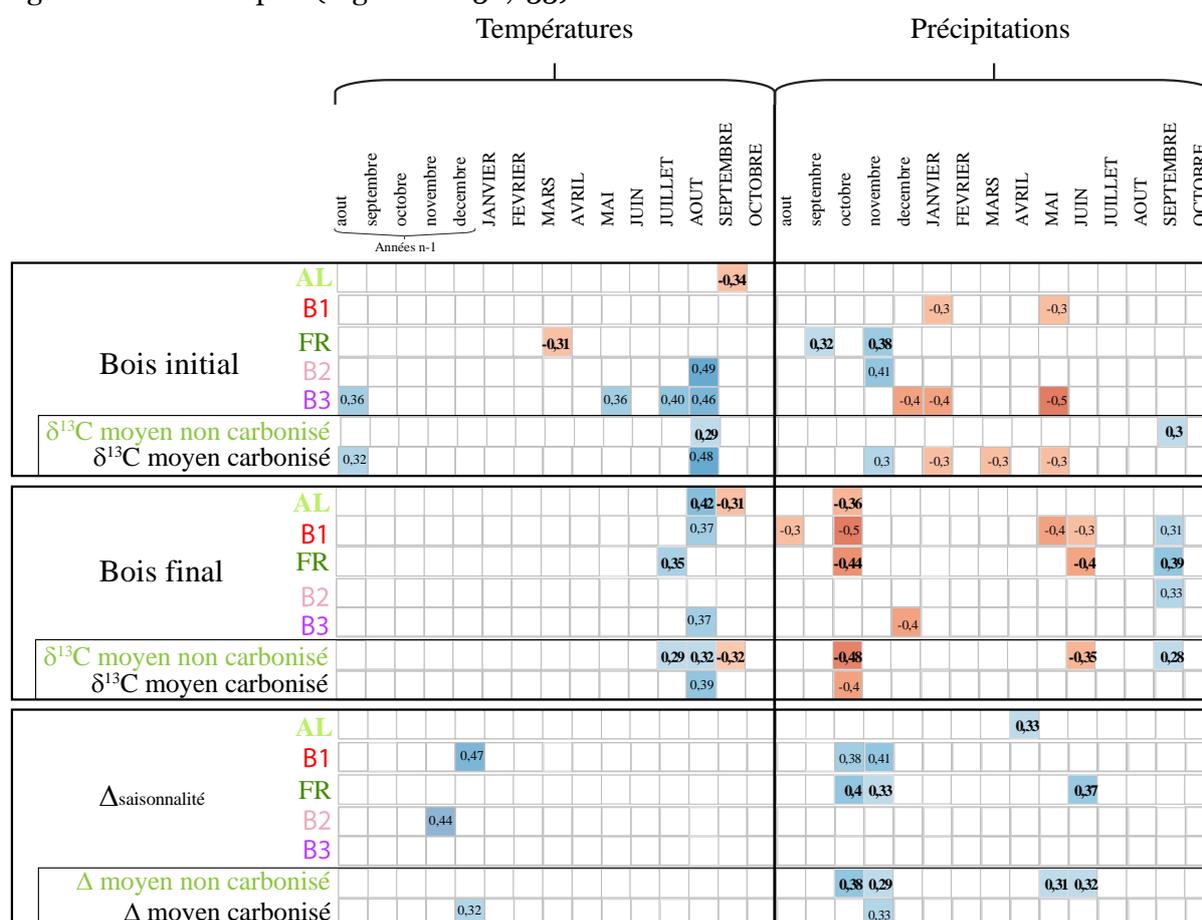


Figure IV-132- Matrice de corrélations du $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé et non carbonisé avec les températures et les précipitations.

- Les températures moyennes mensuelles :

Dans le bois initial, la carbonisation semble conserver la corrélation positive du mois d'août. Dans le bois final, la carbonisation semble conserver la corrélation positive du mois d'août mais oblitère celle du mois de juillet et celle négative du mois de septembre. Que ce soit dans le bois

initial ou dans le bois final, la carbonisation se semble donc pas avoir d'effet significatif sur les relations entre les températures moyennes et le $\delta^{13}\text{C}$.

L'indice $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ semble plus ressortir après la carbonisation avec une valeur positive au mois de décembre de l'année précédente.

- Les précipitations mensuelles :

Dans le bois initial, la carbonisation semble faire apparaître une corrélation négative pour les mois de janvier, mars et mai de l'année de formation et positive pour le mois de novembre de l'année précédente. Cependant la corrélation positive du mois de septembre n'est pas conservée. Dans le bois final, la carbonisation semble oblitérer la corrélation des mois de juin et de septembre de l'année de formation mais conserve celle du mois d'octobre de l'année précédente. La carbonisation semble donc avoir un effet opposé pour les liens entre les précipitations et le $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial ou elle semble faire ressortir certaines corrélations, et, du bois final, ou, au contraire certaines corrélations sont perdues. Pour le $\Delta_{\text{saisonnalité}}$, la carbonisation semble provoquer une perte d'information avec la disparition des corrélations positives des mois de Mai et Juin de l'année de formation et Octobre de l'année précédente. Seule la corrélation positive du mois de Novembre de l'année précédente est maintenue.

Les informations complémentaires issues de la différenciation aubier/duramen sont présentées Figure IV-133.

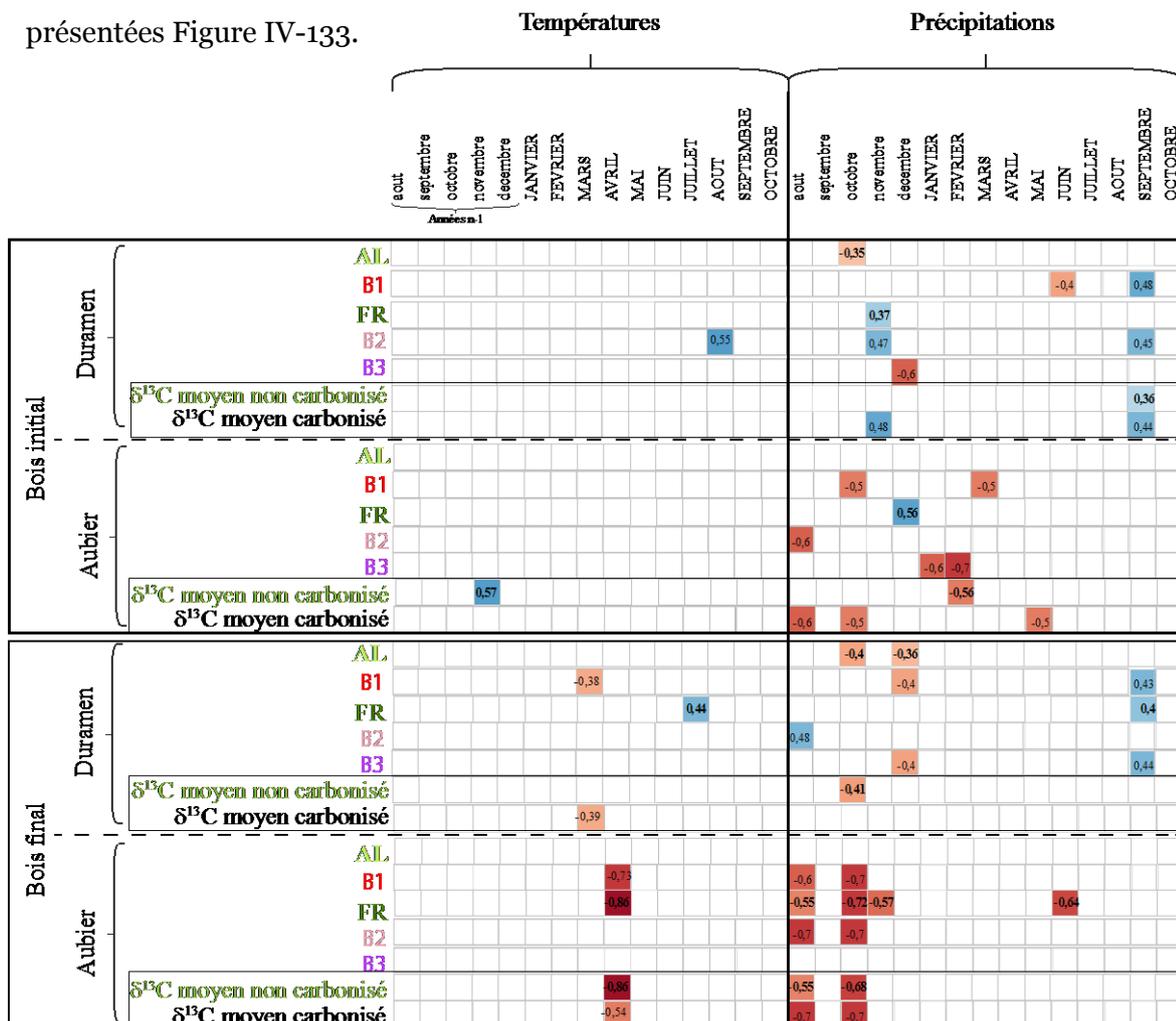


Figure IV-133- Matrice de corrélations du $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé et non carbonisé avec les températures et les précipitations en fonction de l'aubier et du duramen. Page | 177

Les températures :

Pour le bois initial, la différenciation aubier/duramen ne permet pas de faire apparaître des corrélations entre les températures et le $\delta^{13}\text{C}$ carbonisé. Pour le bois final, la différenciation aubier/duramen, permet de faire ressortir une corrélation négative pour le mois de Mars dans le duramen. Dans l'Aubier, la corrélation négative du mois d'Avril était déjà présente.

- Les précipitations :

Dans le $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial carbonisé, la différenciation aubier/duramen permet de retrouver dans le duramen la corrélation du mois de septembre présente dans le $\delta^{13}\text{C}$ non carbonisé.

Dans l'aubier, le $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial carbonisé présente des corrélations négatives pour les mois d'Aout, Octobre et Mai qui ne sont pas présentes dans le bois non carbonisé. Dans le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final carbonisé, la différenciation aubier/duramen permet de montrer une perte d'information dans le duramen pour le mois d'Octobre de l'année précédente. Dans l'Aubier, la carbonisation du bois final n'entraîne pas de différence dans les corrélations climatiques obtenues.

IV.3.2.b.) Variations de l'ensoleillement et de l'humidité relative en rapport avec celles du $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé

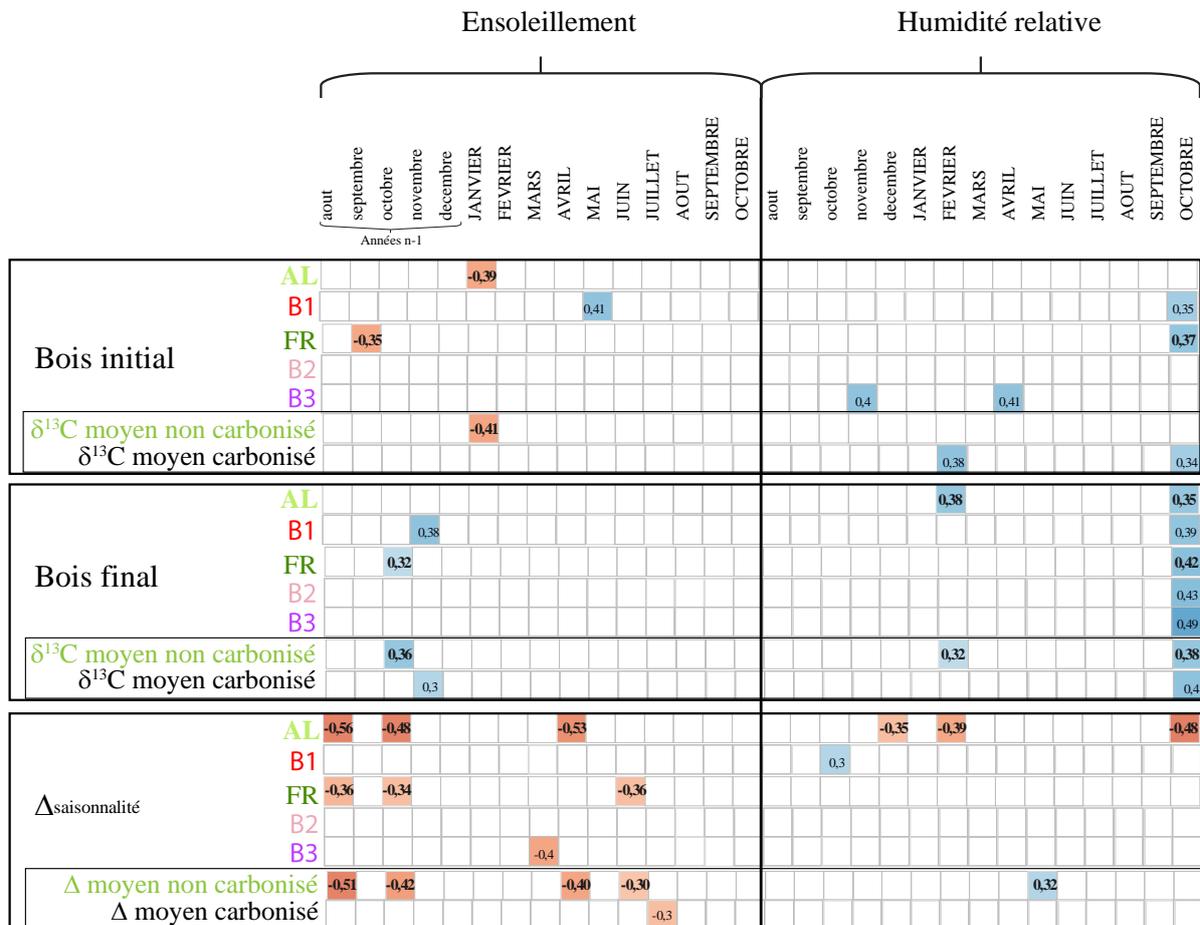


Figure IV-134- Matrice de corrélations du $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé et non carbonisé avec l'ensoleillement et l'humidité relative.

- l'ensoleillement :

Pour le bois initial, la carbonisation semble oblitérer la corrélation négative entre le mois de janvier et le $\delta^{13}\text{C}$. Pour le bois final, la carbonisation ne semble pas avoir d'effet significatif, la corrélation positive du mois d'octobre se retrouve pour le mois de novembre.

La carbonisation semble donc avoir d'une part un effet oblitérant dans le cadre du $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial et d'autre part pas d'effet dans le cadre du $\delta^{13}\text{C}$ du bois final. Pour le Δ saisonnalité, la carbonisation semble oblitérer la plu part des corrélations négatives obtenue sur le bois non carbonisé (Figure IV-134).

- l'humidité relative :

Pour le bois initial, la carbonisation semble permettre de faire apparaitre des corrélations positives pour les mois de Février et d'Octobre. Pour le bois final la carbonisation oblitère la corrélation du mois de Février mais maintient celle du mois d'Octobre. La carbonisation semble donc avoir un effet révélateur dans le cadre du bois initial alors que dans le cadre du

bois final elle semble plus maintenir les corrélations déjà existantes. Pour le $\Delta_{\text{saisonnalité}}$, la carbonisation semble oblitérer la corrélation existante au mois de Mai (Figure IV-134).

Les informations complémentaires issues de la différenciation aubier/duramen sont présentées Figure IV-135.

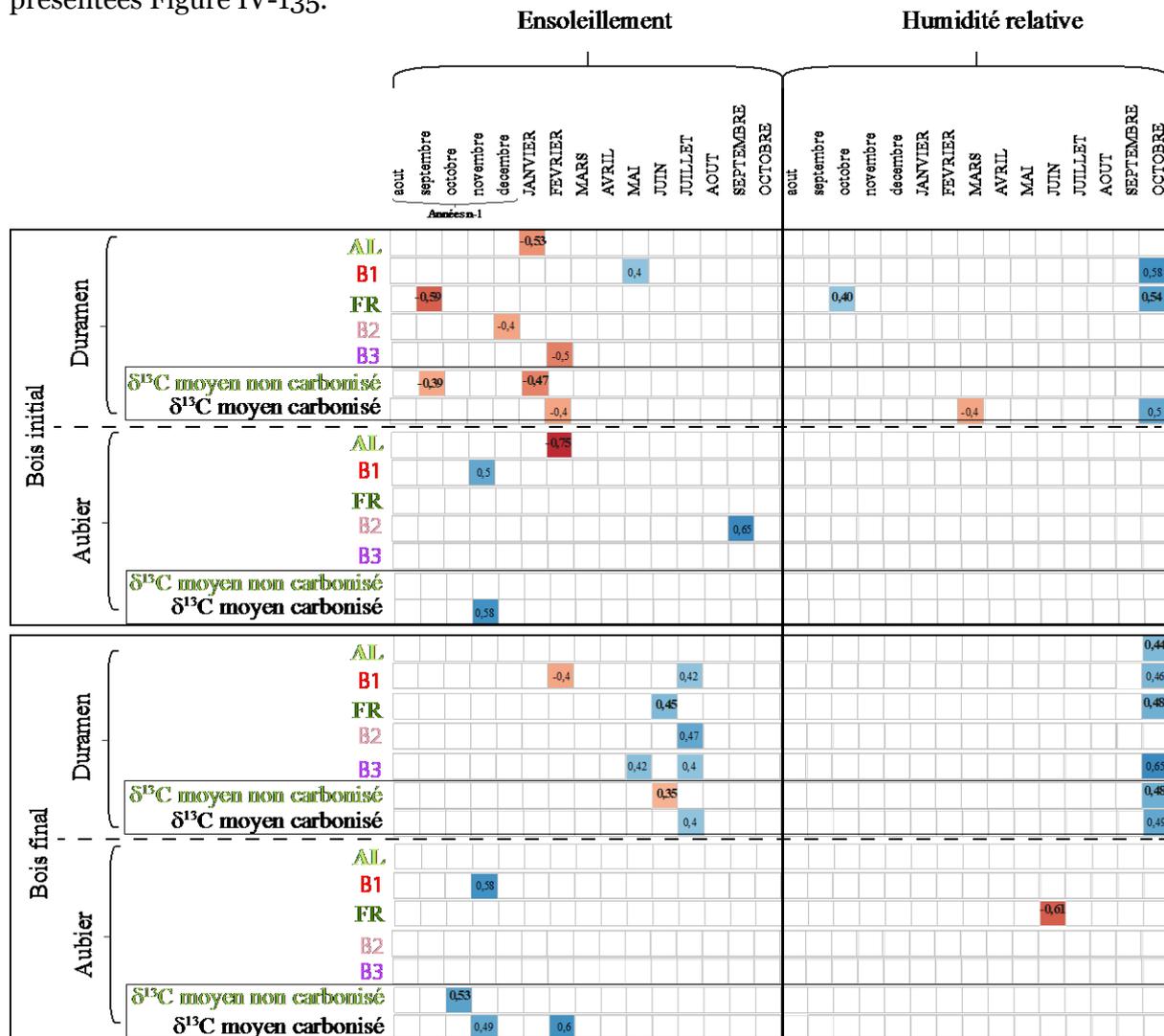


Figure IV-135- Matrice de corrélations du $\delta^{13}\text{C}$ du bois carbonisé et non carbonisé avec l'ensoleillement et l'humidité relative en fonction de l'aubier et du duramen.

- L'ensoleillement :

Pour le $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial carbonisé, la différenciation aubier/duramen permet de montrer que dans le duramen c'est une corrélation négative qui est mise en évidence alors que dans l'aubier c'est une corrélation positive.

Pour le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final carbonisé, la différenciation aubier/duramen permet de montrer que dans le duramen la corrélation positive du mois de juillet, reste mais se retrouve au mois d'août. Dans l'aubier, la corrélation positive du mois d'octobre se retrouve au mois de novembre et une nouvelle apparaît au mois de février.

- L'humidité relative :

Pour le $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial carbonisé, la différenciation aubier/duramen indique dans le duramen deux corrélations : une négative pour le mois de mars et une positive pour le mois d'octobre. Pour le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final carbonisé, la différenciation aubier/duramen n'entraîne aucune information complémentaire.

Conclusion

Les carbonisations expérimentales en foyer oxygéné réalisées dans cette étude permettent de souligner plusieurs faits intéressants quant aux modifications qu'elles entraînent sur le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone du bois.

- Le taux de carbone du bois augmente au cours de sa carbonisation en foyer oxygéné. Cependant, cette augmentation n'est pas homogène sur l'intégralité des échantillons et ne semble pas non plus linéaire le long du continuum de températures. En effet, entre les cernes d'un même échantillon les variations de taux de carbone peuvent être de plusieurs dizaines de pourcent. Au sein d'un même cerne, le taux de carbone peut également présenter des variations de plus de 10% entre le bois initial et le bois final. Enfin, à l'intérieur du bois final, les variations peuvent aller jusqu'à 5% dans le cadre de charbons carbonisés à des températures supérieures à 600°C et présentant un aspect proche des charbons issus de foyers domestiques échantillonnés en contexte archéologique.

- Le $\delta^{13}\text{C}$ du bois est lui aussi impacté par la carbonisation avec des valeurs qui sont dans la majorité des cas inférieures après carbonisation. Comme pour le taux de carbone, les variations de $\delta^{13}\text{C}$ du bois suite à la carbonisation sont très hétérogènes entre les cernes d'un même échantillon, entre le bois initial et le bois final d'un même cerne, au sein même du bois final. En outre, l'effet de la carbonisation sur le $\delta^{13}\text{C}$ des cernes est différent entre le duramen et l'aubier. Enfin, la baisse de $\delta^{13}\text{C}$ suite à la carbonisation ne semble pas non plus être linéaire le long du continuum de température.

- L'importante hétérogénéité existante dans les variations de $\delta^{13}\text{C}$ et de taux de carbone lors de carbonisations en foyer oxygéné implique qu'il ne semble pas possible de prédire les variations de l'un en fonction des variations de l'autre.

- Cependant, une carbonisation en foyer oxygéné, caractérisée par un indice compris entre 4180 et 9395 et des températures supérieures à 600°C, n'affecte pas significativement les variations interannuelles et saisonnières de $\delta^{13}\text{C}$. Or, ce sont principalement ces variations qui sont le reflet des variations des paramètres climatiques. Il semble donc possible d'utiliser le $\delta^{13}\text{C}$ interannuelle et saisonnier de charbons archéologiques pour des reconstructions climatiques.

- L'étude exploratoire de dendroclimatologie isotopique menée sur les échantillons carbonisés semble indiquer que la carbonisation ne change pas, dans la majorité des cas, les relations établies entre les variations de $\delta^{13}\text{C}$ du bois et les variations des paramètres climatiques.

**Chapitre V. Apport du $\delta^{13}\text{C}$ des
cernes de charbons
archéologiques pour des
reconstructions
paléo-climatiques : étude
exploratoire sur le site
néolithique de Chalain
(Jura, France).**

Introduction

Les charbons de bois issus de foyers domestiques et retrouvés en contexte archéologique constituent un matériel d'étude puissant permettant l'analyse des paléo-environnements par l'approche de la dynamique des boisements passés, des interactions Hommes-environnement passées, par les modes de gestion sylvicoles, et des paléoclimats (Caracuta et al., 2016; Deckers, 2016; Dufraisse, 2008; Hall et al., 2008).

Les charbons de bois résultent de la combustion incomplète du bois. Ce processus leur confère une structure semi-cristalline. Cette structure fait qu'ils sont dégradés moins rapidement que le bois au cours du temps. Ils sont ainsi fréquemment retrouvés lors des fouilles archéologiques (Braadbaart and Poole, 2008).

L'étude des charbons de bois, appelée anthracologie, s'intéresse de plus en plus à l'utilisation des isotopes stables, et notamment du $\delta^{13}\text{C}$, afin d'affiner les interprétations tant en termes de climat que de mode de gestion des boisements (synthétisé par Fiorentino et al., 2014). Ces études présentent plusieurs aspects prometteurs qui semblent pouvoir être approfondi :

- Elles se basent la plupart du temps sur un effet soit inexistant, soit restreint de la carbonisation sur le $\delta^{13}\text{C}$. Cet effet a été documenté dans des conditions souvent éloignées de celles régnant dans un foyer domestique par l'utilisation de fours et d'échantillons de bois souvent très petits ou à l'état de poudre (Aguilera et al., 2012; Czimczik et al., 2002; Ferrio et al., 2006; Fiorentino et al., 2014; Turney et al., 2006). Or, il a été montré au chapitre III que la carbonisation en foyer oxygéné avait bien un effet sur le $\delta^{13}\text{C}$ du bois et que cet effet était variable. Cet effet ne semble cependant pas destructeur de l'information climatique intégrée par les variations de $\delta^{13}\text{C}$ dans le bois.

- Les analyses isotopiques menées jusqu'à présent sont réalisées sur des ensembles de charbons broyés et analysés en commun avec l'obtention d'une valeur de $\delta^{13}\text{C}$ par charbons voir par groupe de charbons. Cette technique oblitère les variations de $\delta^{13}\text{C}$ interannuelles et intra-annuelles contenues dans les cernes et les informations climatiques qu'elles peuvent refléter (Aguilera et al., 2012; Deckers, 2016; Hall et al., 2008).

- Les variations climatiques étudiées s'étendent sur plusieurs milliers, voire dizaine de milliers d'années, et concernent des contrastes climatiques importants (Aguilera et al., 2009; Hall et al., 2008; Vernet et al., 1996). Il semble intéressant d'étudier ces variations à plus petite échelle de temps et sur des contrastes climatiques moindres de façon à apporter des informations complémentaires aux grandes tendances déjà documentées.

- Le couplage dendro-anthracologie/ $\delta^{13}\text{C}$ n'a encore jamais été exploré. Les informations dégagées par les études dendro-anthracologiques apportent pourtant des renseignements sur la provenance dans l'arbre des charbons archéologiques analysés (branche, tronc, diamètre,

aubier, duramen, etc). Ces informations peuvent servir à mieux appréhender les analyses de $\delta^{13}\text{C}$ réalisées sur les charbons et ainsi mieux discriminer les variations pouvant refléter des variations environnementales. En effet, il a été montré chapitre IV que le duramen et l'aubier d'une part, le bois initial et le bois final d'autre part, pouvaient présenter des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ différentes sur un même échantillon de bois carbonisé. En outre, la dendro-anthracologie permet d'appréhender la gestion de l'espace forestier et l'impact de l'homme sur le couvert forestier (Dufraisse, 2002). Son couplage avec les isotopes stables peut permettre d'apporter un éclairage nouveau sur les influences réciproques entre pratiques forestières, dynamique de végétation et climat.

Le but de la présente étude est donc de tester la combinaison de la dendro-anthracologie et du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques, à l'échelle du cerne, sur une échelle de temps réduite et sur des contrastes climatiques faibles, comme outil de reconstruction paléo-climatiques. Cette approche permettra de préciser l'utilisation de la dendro-anthracologie isotopique sur charbons archéologiques issus de foyers domestiques. Pour ce faire, des charbons archéologiques, provenant d'un contexte paléo-climatique bien documenté (Lac de Chalain dans le Jura, *c.f.* Chapitre II), ont été échantillonnés cerne à cerne avec distinction du bois initial et du bois final.

Les charbons échantillonnés sont des charbons de chênes caducifoliés (*Quercus* sp) provenant de la station 4 du lac de Chalain dont les habitats sont datés du Néolithique (*c.f.* Chapitre II). Un seul site d'étude a été choisi afin que les variations de $\delta^{13}\text{C}$ ne soient pas des variations spatiales mais seulement des variations temporelles liées aux paramètres climatiques. Deux couches archéologiques, A/B et G, ont été sélectionnées pour les paléoclimats contrastés les caractérisant.

Il a donc été décidé de tester si les interprétations climatiques issues du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques correspondent aux paléoclimats déjà documentés par d'autres méthodes.

Ces travaux comprennent deux phases :

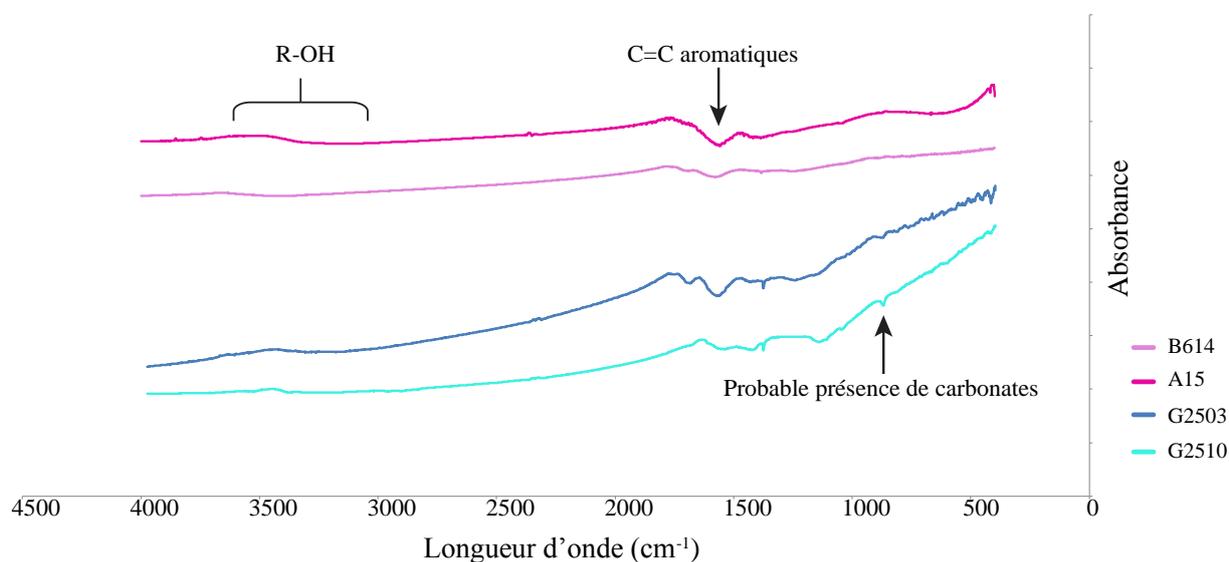
- dans un premier temps, une étude sur les variations interannuelles et saisonnières du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques.
- dans un second temps, une étude complémentaire a été menée sur les taux de carbones pouvant être mesurés sur les charbons archéologiques.

V.1.) Caractérisation dendro-isotopique de charbons archéologiques issus de foyers domestiques

V.1.1.) Analyses préliminaires en vue d'une caractérisation de la carbonisation des charbons archéologiques

Comme vu précédemment (Chapitre IV), des carbonisations d'intensités différentes peuvent avoir une influence variable sur le $\delta^{13}\text{C}$ (Czimczik et al., 2002 ; Turney et al., 2006, Ferrio et al., 2006 ; Aguilera et al., 2012). Il a donc été nécessaire, avant toute analyse, d'étudier si les charbons échantillonnés dans les couches archéologiques A/B et G provenaient de carbonisations significativement différentes. En effet, les conditions de carbonisation au sein d'un foyer domestique peuvent être hétérogènes (Chapitre IV). En outre, des niveaux d'incendies caractérisés par des gammes de températures plus élevées sont présents au sein de la station 4 du site archéologique et une contamination par des charbons issus de ces incendies est toujours possible malgré le soin apporté à l'échantillonnage.

En se basant sur les études de Cohen-Ofri et al. (2006); Guo and Bustin (1998); Wurster et al. (2015), une analyse par spectroscopie infra-rouge a été réalisée sur des échantillons représentatifs des charbons échantillonnés (Figure V-136). En effet, ces auteurs ont montré que les spectres infra-rouges des charbons pouvaient parfois être fonction de leur température de carbonisation.



Les spectres infra-rouges des charbons archéologiques sont caractéristiques d'échantillons de bois carbonisés avec l'absence de fonction R-OH ($3000-3600\text{ cm}^{-1}$) et la présence de C=C aromatiques ($\approx 1590\text{ cm}^{-1}$). Ils sont très similaires entre les deux couches A/B et G, mais pas identiques, et ne permettent donc pas de mettre en évidence d'éventuelles différences de

carbonisation entre les couches A/B et G. Il semble en effet que la spectroscopie infra-rouge soit limitée pour observer des différences lors de carbonisation au-delà de 600°C. Or, d'après les carbonisations expérimentales (Chapitre IV) et celles réalisées par (Théry-Parisot et al. (2008), les températures de combustion d'un foyer domestique sont supérieures à 600°C. Les 4 spectres infra-rouges présentés semblent être caractéristiques de charbons issus de carbonisations supérieures à 600°C (Cohen-Ofri et al., 2006 ; Wurster et al., 2015).

Afin d'essayer de mieux caractériser l'existence, ou non, de différences de carbonisations entre les charbons A/B et G, la microspectrométrie Raman a été utilisée (Rouzaud., 2015 ; Deldicque et al., 2016).

L'infra-rouge permet également de déceler la présence de contaminations pouvant biaiser le $\delta^{13}\text{C}$ telle que des carbonates (Vaiglova et al., 2014). Le spectre infra-rouge du charbon G2510 montre un pic distinctif, mais de faible intensité, à 870 cm^{-1} caractéristique de la possible présence de carbonates sans pour autant que la bande complémentaire à 720 cm^{-1} ne soit présente. Il est donc nécessaire d'effectuer des tests par traitement acido-basiques afin de déterminer si cette présence de carbonate influence significativement le $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques échantillonnés.

Une fois ces tests effectués, si les charbons issus des couches A/B et G ne présentent pas de différences de carbonisation, et, si le carbone exogène, tel que celui des carbonates, n'influence pas significativement le $\delta^{13}\text{C}$, alors l'étude du $\delta^{13}\text{C}$ cerne à cerne et de la dendro-anthracologie peut être entreprise.

Cette étude du $\delta^{13}\text{C}$ cerne à cerne et de la dendro-anthracologie des charbons archéologiques du site de Chalain 4 a fait l'objet d'un article intitulé *Tree-ring $\delta^{13}\text{C}$ of archeological charcoals as indicator of past climatic seasonality. A case study from the Neolithic settlements of Lake Chalain (Jura, France)* publié dans Quaternary International.

V.1.2.) Résumé de l'article

Le site des habitats palafittiques de Chalain est étudié depuis le début du 20^{ème} siècle en raison de l'exceptionnelle conservation des restes archéologiques. 32 sites d'habitations y ont été découverts couvrant une période allant de 5200 à 600 avant J.C. Au sein de ces sites, la station 4 paraissait réunir toutes les conditions nécessaires pour notre étude puisqu'une étude dendro-anthracologique y avait été menée, qu'elle disposait d'un nombre important de charbons de chêne caducifolié, que les couches archéologiques avaient été précisément datées par dendrochronologie et enfin, que les paléoclimats correspondant aux différentes couches avaient été déjà documentés.

Les couches archéologiques prises en compte sont la couche A/B, qui est caractérisée par un climat relativement chaud et sec, et, la couche G qui est caractérisée par un climat plus froid et humide.

Les deux ensembles de charbons A/B et G ont été étudiés afin de déterminer leur largeur de cerne, la proportion de bois final (texture) ainsi que leur appartenance à l'aubier ou au duramen. Les courbures de leurs cernes ont permis d'estimer le diamètre minimal des bûches lors de leur carbonisation et, avec les autres paramètres dendro-anthracologiques, d'estimer l'âge des arbres. Des mesures par microspectrométrie Raman ont été effectuées et, les variations interannuelles et saisonnières de leur $\delta^{13}\text{C}$ ont été déterminées.

L'étude par microspectrométrie Raman des charbons A/B et G indique que leur rapport H_D/H_G ne présente pas de différences significatives, ce qui permet de conclure qu'ils ont été carbonisés dans des conditions similaires. De ce fait, les variations de $\delta^{13}\text{C}$ mesurées semblent peuvent être interprétées comme le reflet de variations environnementales et non l'expression de carbonisations différentes.

Les tests par traitements acido-basiques préliminaires (HCl et NaOH) montrent que la présence de carbone exogène n'influence pas significativement le $\delta^{13}\text{C}$ des échantillons.

L'étude des proportions de bois final (texture) donne des valeurs similaires entre les deux groupes de charbons. Cependant, les largeurs de cernes et les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ cerne à cerne sont différentes entre les charbons A/B et G, et, en accord avec les paléoclimats déjà inférés. Les variations interannuelles de $\delta^{13}\text{C}$ (variations chronologiques allant de la moelle vers l'écorce) ne présentent pas de tendance, que ce soit au sein d'une même couche ou entre les deux couches. Néanmoins, l'étude du $\Delta_{\text{saisonnalité}}$ semble indiquer un contraste saisonnier plus fort dans la couche G, ce qui précise les paléoclimats déjà documentés.

Cette étude exploratoire montre qu'il est possible d'utiliser le $\delta^{13}\text{C}$ interannuelle et saisonnier des charbons archéologiques pour des reconstructions climatiques fines sur une courte période de temps en région tempérée. L'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ saisonnier permet en outre d'accéder aux variations de contrastes saisonniers.

Contents lists available at [ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Quaternary International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/quaint

Tree-ring $\delta^{13}\text{C}$ of archeological charcoals as indicator of past climatic seasonality.

A case study from the Neolithic settlements of Lake Chalain (Jura, France)

Franck Baton ^{a, b}, Thanh Thuy Nguyen Tu ^{a, *}, Sylvie Derenne ^a, Alexandre Delorme ^{a, b}, Frédéric Delarue ^c, Alexa Dufraisse ^b

^a Sorbonne Universités, UPMC, Univ Paris 06, CNRS, EPHE, UMR 7619 Metis, 4, Place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France

^b Sorbonne Universités, CNRS, Muséum national d'Histoire naturelle, UMR 7209, Archéozoologie, Archéobotanique : sociétés, Pratiques et environnements, CP56, 55 rue Buffon, 75 005 Paris, France

^c Sorbonne Université, UPMC, Univ Paris 06, CNRS, Muséum national d'Histoire naturelle, UMR 7590 IMPMC, IRD, 75 231 Paris, France

article info

Article history:

Received 18 May 2016

Received in revised form

20 February 2017

Accepted 11 March 2017

Available online xxx

Keywords:

Domestic firewood
 ^{13}C

Growth-ring width
Earlywood
Latewood
Seasonality

abstract

Charcoal fragments from the Neolithic settlements of Lake Chalain (Jura Mountains, France) were characterized by dendro-anthracology (charcoal-pith distance, tree-ring width, earlywood/latewood proportion) and ring-scale isotope geochemistry (^{13}C) to assess the relevance of this combined approach for paleoclimate reconstructions. Two differing climatic periods were investigated: (i) a climatic deterioration period characterized by cool and moist conditions and (ii) a climatic improvement period characterized by slightly less precipitation and warmer temperature. Latewood proportion in charcoal tree-rings was similar for the two studied climatic periods. However, the charcoal tree-rings exhibited width and ^{13}C -content significantly different between the two studied periods, in agreement with previously inferred climatic difference. Monitoring ring-to-ring ^{13}C variation within each charcoal fragment revealed no noticeable climatic trend, for none of the studied periods. However, calculation of the difference in ^{13}C -content between earlywood and latewood of a given tree-ring suggested that the cool and moist climatic period also corresponded to higher seasonal contrast than the dryer climatic period. Although this exploratory study needs further confirmation, it opens promising developments for paleoclimatic reconstructions based on the stable carbon isotope composition of archeological charcoals: the potential for recording subtle paleoclimatic variations and seasonal contrasts.

© 2017 Elsevier Ltd and INQUA. All rights reserved.

1. Introduction

The stable carbon isotope composition ($\delta^{13}\text{C}$) of plant tissues depends on: (i) the inorganic carbon source used by the plants for their photosynthesis (i.e. atmospheric CO_2), (ii) the photosynthetic pathway used by plants (i.e. C_3 , C_4 or CAM), and (iii) environmental conditions (Farquhar et al., 1980; O'Leary, 1981; Leavitt and Long, 1983; Tieszen, 1991; McCarroll and Loader, 2004). A number of environmental parameters (e.g. irradiance, nutrient supply, temperature, water availability, etc.) may influence plant $\delta^{13}\text{C}$ values, water availability probably being one of the most important, in both

arid and temperate climates (Farquhar et al., 1982; Dawson et al., 2002; Kress et al., 2010; Saurer et al., 2014). Applied to ancient plants, stable carbon isotope studies allowed reconstructions of past photosynthetic pathways (e.g. Bocherens et al., 1993; Cotton et al., 2012), of isotope composition of past atmospheric CO_2 (e.g. Gröcke, 1997), or of the water-stress experienced by plants in the past (Nguyen Tu et al., 2002). Stable isotope characterization of tree-ring series from recent woods was established as an efficient approach to document detailed variations in temperature and rainfall over the last centuries (Leavitt and Long, 1991; Feng and Epstein, 1995; Treydte et al., 2001; Danis et al., 2006; Young et al., 2012). Owing to their sensibility to temperature and/or precipitation, dendrometric patterns of woods, such as ring width or earlywood/latewood proportions (i.e. springwood/summerwood

* Corresponding author.

E-mail address: thanh-thu.nguyen_tu@upmc.fr (T.T. Nguyen Tu).

proportions) of a given growth ring, also constitute helpful paleoclimatic proxies (Nola, 1996; Zhang, 1997; Briffa et al., 2002; Dittmar et al., 2003; Büntgen et al., 2006). Combining ring width and stable isotope composition further provides better constrained paleoclimatic estimations, as they record complementary climatic signals (Ballantyne et al., 2006; Weigl et al., 2007). Indeed, ring-width characteristics are often considered as more sensitive to local factors than $\delta^{13}\text{C}$ which may give access to larger scale climatic signals (Andreu et al., 2008). Stable isotope measurements are generally achieved on latewood/summerwood in dendroclimatology. Indeed, contrary to earlywood that is synthesized before bud break (Essiamah and Eschrich, 1985), latewood is expected to be little influenced by remobilization of the carbon stored the preceding years (Borella et al., 1998; Barbaroux and Bréda, 2002).

Charcoals are rather frequent in the sedimentological and archeological records as charcoalification confers wood a crystallized structure with higher chemical stability and resistance to degradation processes, when compared with uncharred woods (Figueiral, 1999; Bird and Ascough, 2012). Charcoalification generally preserves wood anatomy allowing taxonomic identification and dendrological studies (Couvert, 1970; Marguerie and Hunot, 2007). Archeological sites commonly yield numerous charcoal fragments produced either by fire events or domestic fires that are associated with heating, lighting and cooking activities. Dendrological characterization of charcoals (i.e. dendro-anthracology) from domestic firewood allows reconstructing variations in past woodland structure as well as firewood and woodland management (e.g. Lundström-Baudais, 1986; Ludemann and Nelle, 2002; Dufraisse, 2005, 2006; Marguerie and Hunot, 2007; Deforce and Haneca, 2015). As far as it has not been significantly affected by combustion and post-depositional processes, isotope composition of archeological charcoals potentially constitutes an efficient paleoenvironmental proxy. Selectively working on charcoals from a single type of fire (i.e. domestic fire), isotope composition was proven useful in archeological context to reconstruct paleoenvironmental parameters, particularly those related to water availability (February and Van der Merwe, 1992; Vernet et al., 1996; Ferrio et al., 2006; Vernet, 2006; Hall et al., 2008; Aguilera et al., 2009; Drake et al., 2012; Masi et al., 2013; Fiorentino et al., 2014). For example, systematic isotope characterization of charcoals dated from Bronze to Iron Ages allowed spatial paleoclimate reconstruction for the Iberian Peninsula, showing that precipitation was significantly higher during the so-called Iron Age Cold Epoch than present-day values (Aguilera et al., 2009).

Different plant components have different isotope composition (Park and Epstein, 1961; Gleixner et al., 1993). For example, among the most abundant wood components, cellulose is systematically ^{13}C -enriched with respect to lignin (Benner et al., 1987; Ehleringer, 1991). Therefore, the isotope composition of a given plant tissue corresponds to the weighted average of the isotope composition of each of its constituents. As a consequence, the analysis of a single plant constituent is often favored in isotope dendroclimatology, so as to avoid biases due to variations in the relative proportions of different wood components (Mazany et al., 1980; Leavitt and Danzer, 1993). Although the isotope composition of lignin was shown to accurately record climate, α -cellulose has been the preferred sample material as its synthesis and deposition in wood are considered synchronous of ring formation (Robertson et al., 2004; Loader et al., 2011). Nevertheless, bulk wood $\delta^{13}\text{C}$ was proven to accurately record past climatic trends; this is notably the case for woods devoid of resin since resins are among the main components that can bias wood isotope signature (Borella et al., 1998; Loader et al., 2003; Verheyden et al., 2005). Cellulose extraction is not possible for charcoals as charcoalification mostly corresponds to carbonization, a thermal process leading to the

alteration of the chemical structure of cellulose. A subsequent enrichment in aromatic moieties results from both cellulose degradation and selective preservation of lignin-derived compounds (Ishimaru et al., 2007). The effects of charcoalification on the isotope composition of wood are not well documented in domestic open fireplaces. However, muffle furnace experimentations suggested that carbonization either (i) leads to no significant isotope effect, at least at moderate temperatures (i.e. up to 300–400 °C; DeNiro and Hastorf, 1985; Turekian et al., 1998; Czimczik et al., 2002; Ascough et al., 2008) or (ii) tends to shift whole wood $\delta^{13}\text{C}$ values down to that of lignin, especially at temperatures higher than 500 °C (Czimczik et al., 2002; Turney et al., 2006; Ferrio et al., 2006; Ascough et al., 2008). Above 500 °C, carbonization thus eventually gives access to an isotope signal close to that of a single plant component (i.e. lignin) as recommended for isotope dendroclimatology on extant wood.

Isotope studies of archeological charcoals were so far achieved on bulk charcoals although a ring-scale approach may provide further paleoclimatic details. The present study thus constitutes a first approach for assessing the relevance of ring-scale isotope study, in combination with dendro-anthracology, for paleoclimatic reconstructions based on archeological charcoals. The charcoals recovered in archeological sites generally comprise less than 10 growth rings so that deriving long term climatic trends would require particularly large charcoals and/or important sample sets. Alternatively, charcoal isotope study at ring scale can provide information on short term environmental variations as well as inter-seasonal variations. Indeed, although the isotope signature of earlywood (i.e. springwood) is markedly influenced by previous year accumulates, comparing $\delta^{13}\text{C}$ values of earlywood and latewood of a given growth-ring may bring information on seasonal contrasts (Livingston and Spittlehouse, 1996; Helle and Schleser, 2004; Li et al., 2005). This study thus investigated inter- and intra-ring isotope composition of archeological charcoals as an attempt to document detailed inter-annual and inter-seasonal paleoclimatic/paleoenvironmental variations.

To test the response of these isotope proxies to environmental variations, charcoals from the Neolithic sites of Lake Chalain (French Jura Mountains) were characterized with an integrated approach coupling dendro-anthracology and isotope geochemistry. The lake-shore settlements of “Chalain 4 ” offer a unique opportunity to test new paleoclimatic proxies since:

- (i) The charcoal fragments come from trees located in a limited area (Dufraisse, 2008) so that variations in their isotope composition are likely mainly influenced by regional/global environmental variations, with limited influence of variations in site conditions.
- (ii) The Neolithic sedimentary sequence of Lake Chalain comprises several human occupation periods. Multidisciplinary studies (i.e. malacology, palynology, sedimentology and ^{14}C geochemistry) have shown that these occupation periods follow several decades without human occupation due to unfavorable climatic conditions for Neolithic farming societies. Two main phases were thus distinguished in this study: one without human occupation corresponding to cool and wet climatic conditions, followed by a phase comprising several human occupations and corresponding to favorable climatic conditions (low lake level due to relatively warmer and drier conditions; Damon et al., 1989; Magny, 1993a; Richard, 1997; Mouthon, 1997).
- (iii) “Chalain 4 ” settlements yielded thousands of charcoal fragments from domestic firewood. An extensive dendro-anthracological study of these charcoals showed that they all come from small woods having grown under unfavorable

or favorable climatic conditions, depending on the considered occupation level (Dufraisse, 2008).

In order to minimize interspecific $\delta^{13}\text{C}$ variations (Leavitt, 2010), the present study focuses on the European deciduous oak (*Quercus* sp.). Although charcoals from deciduous oak species are difficult to distinguish, this taxon can only correspond to two species in the studied area: *Quercus robur* and *Quercus petraea*. *Quercus* sp. was chosen for its abundance in temperate forests, its anatomy with clearly identifiable growth rings, its representativity in anthracological spectra and the potential of its tree-ring $\delta^{13}\text{C}$ to record climatic variations under temperate climate (Michelot, 2011; Young et al., 2012), even at the bulk wood level (Loader et al., 2003).

2. The study site and its region

2.1. Regional setting

The small lake of Chalain is located on the left bank of the Ain River at an altitude of 500 m in the Combe d'Ain (French Jura Mountains). The Combe d'Ain is an alluvial valley bordered to the west by the first Jura plateau of Lons-le-Saunier at an altitude of 450 to 560 m, and to the east by the upper Jura plateau of Champagnole from 800 to 1100 m (Fig. 1 a). The Lake Chalain region is characterized by a semi-continental climate. The mean annual temperature is 10 °C. Protected from the westerly winds, the Combe d'Ain receives 1300 to 1400 mm of precipitation, and is characterized by late freezing, moderated by the frequency of fogs.

2.2. Archeological sites

Since the beginning of archeological research in 1904, 32 settlement sites localized in the Western lakeshore of Chalain have

been found and dated between 5300 and 600 B.C. (Pétrequin, 2012). This study focuses on "Chalain 4" lake dwelling. "Chalain 4" is located on the North of the Western lakeshore of Chalain, on a peninsula of about 0.5 ha. The excavation area of 300 m² included a plank way connecting the village to the hinterland, and one of the rows of houses of the village, estimated at a dozen. Dendrochronological study of 350 timber pieces has shown that "Chalain 4" occupation had spanned from 3040 to 3000 B.C. (Lavier, 1996). The occupation is preceded by a lack of settlements between 3150 and 3040 B.C. corresponding to an important cultural change and a minor climatic deterioration phase with high water level, higher precipitation and lower temperatures (Pétrequin et al., 2002; Magny, 2004).

The sediment sequence of "Chalain 4" is especially thick and shows seven stratigraphic levels (named level I to VII; Fig. 1 b). Seven archeological layers were further distinguished in level VII (from layer G at the bottom to layer A at the top); they evidenced a succession of four periods of occupation briefly interrupted by high water level (brief flooding episode characterized by calcareous deposit). The oldest occupation phase (corresponding to layer G) corresponds to high lake-level at the end of a minor climatic deterioration. The following phases (corresponding to layers F, E and ABCD) correspond to lower lake level within a regional increase in temperature and decrease in precipitation, leading to a climate with higher summer temperature and lower precipitation during occupation layers A/B than occupation layer G (Magny, 1993a). Summer temperature difference between the two climatic periods probably did not exceed 1.6 °C (Magny, 1993b; Magny et al., 2009). For the present study, charcoals from layer G and layers A/B, 40 years apart, were selected for testing the potential of isotope dendroclimatology to distinguish the two climatic phases.

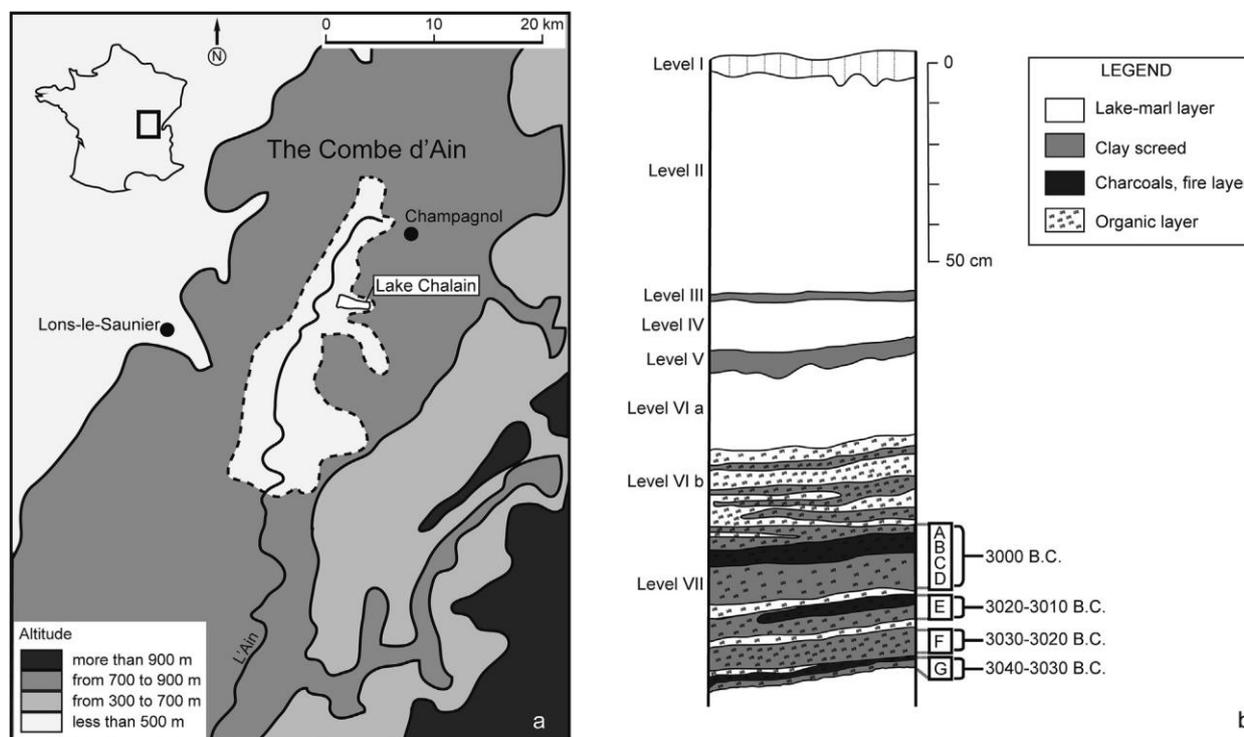


Fig. 1. Lake Chalain setting. a) Geographical location of Lake Chalain (46° 40' 30" N, 5° 46' 40" E), b) Sedimentary sequence of "Chalain 4" dwelling (modified from Pétrequin and Pétrequin, 2000).

3. Materials and methods

Each charcoal fragment was first examined under a macroscope for dendrometric measurements, prior to micro-drill sampling and geochemical analysis. In addition to stable carbon isotope analysis, the charcoals were characterized by Raman microspectrometry to estimate their carbonization degree and temperature (e.g. Rouzaud et al., 2015).

3.1. Dendro-anthracology

Sampling was exclusively performed (i) in zones where the succession of cultural layers is clear and not mixed with burnt layers and (ii) in scattered deposits to avoid short-term events such as a single domestic fire (Dufraisse, 2008). Charcoal fragments were washed with water on a 2 mm mesh sieve and air-dried. The largest oak charcoal fragments were selected for geochemical analysis: 10 charcoals from layers A/B and 9 charcoals from layer G. The selected charcoals comprised from 5 to 19 growth rings (11 growth rings per fragment in average).

Measurements of ring and latewood widths were conducted with a Nikon AZ100 macroscope using the "NIS Element" software. Shrinkage effects during charcoalification being probably heterogeneous between earlywood and latewood, the proportion of latewood was expressed according to equation (1) (Dufraisse et al., accepted a):

$$\text{Latewood Proportion} = \frac{1}{4} (\text{Latewood Width/Ring Width}) \times 100 \quad (1)$$

Minimal wood diameter was determined by calculating the charcoal-pith distance, which was obtained from trigonometric tools (Dufraisse and Garcia-Martinez, 2011).

Duraminisation, the changeover of sapwood to heartwood, may influence wood $\delta^{13}\text{C}$ values (Borella et al., 1998). In some species the coloration of heartwood due to the deposition of lignins and polyphenols makes heartwood easily recognizable (Hillis, 1987). However, charcoalification process erases such a color difference. Although tyloses can form in response to fungal attack, the abundant formation of tyloses in earlywood vessels was recently shown diagnostic for distinguishing sapwood from heartwood in deciduous oak (Dufraisse et al., accepted b). In *Quercus*, less than 65% of vessels sealed by tyloses are characteristic for sapwood while more than 85% indicate heartwood. Vessels with and without tylosis were thus counted to assess the wood type of the studied charcoal fragments.

3.2. Raman microspectrometry

The Raman study was performed using a Renishaw Invia microspectrometer equipped with a 514.5 nm argon laser at 20 mW. The laser power at the sample surface was set below 1 mW to prevent thermal alteration of charcoals leading to artificial Raman spectra. The spectrometer was calibrated using a silicon standard before each session. For each sample analyses, the laser was focused using a DMLM Leica microscope with a 100 \times objective and the spectra were recorded in the 900–2000 cm^{-1} wavenumber range. Focusing on the 1200 to 1700 cm^{-1} wavenumber, two bands are detected (Fig. 2). They correspond to the defect ("D") and graphite ("G") bands of thermally altered carbonaceous matter occurring at ca. 1350 and 1580 cm^{-1} respectively. While the G band is known to probe polyaromatic layers, the signification of the D band is still debated (Rouzaud et al., 2015). Nonetheless, the relative evolution of the D band in comparison to the G band is tightly associated with temperature (Rouzaud et al., 2015). Hence, the recent study by Deldicque et al. (2016) demonstrates that the

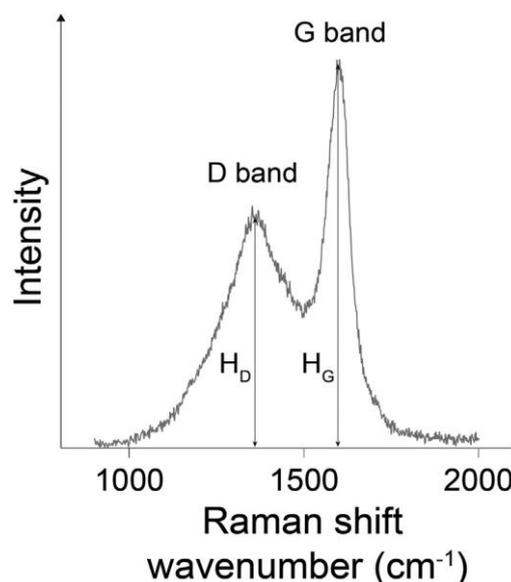


Fig. 2. Raman spectrum (1800–1000 cm^{-1}) typical for the studied charcoals.

maximum temperature of carbonization/charcoalification can be estimated from the ratio between the heights of the D and G bands (H_D/H_G ratio; Fig. 2). In order to compare the maximal thermal alteration underwent by charcoals, the H_D/H_G ratio was then determined in duplicate on the most external ring of each charcoal fragment.

3.3. Stable carbon isotope analyses

Samples for isotope analyses were drilled under binocular objective magnification using a 0.9 mm tungsten carbide drill bit. This method allowed sampling separately earlywood and latewood, leading to approximately 0.5 mg of fine homogeneous powder per sample. Care was taken to avoid contamination between each sample: (i) the drill bit was washed with 96% ethanol and ultrasonicated in ultrapure water, and (ii) the sampled charcoal was cleaned by dry compressed air. The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios were determined by isotope ratio mass spectrometry and expressed, in per mil (‰), as $\delta^{13}\text{C}$ values according to equation (2):

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{1}{4} [(^{13}\text{R}_{\text{sample}} / ^{13}\text{R}_{\text{standard}}) - 1] \times 1000 \quad (2)$$

where ^{13}R stands for the ratio $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, the standard being V-PDB (the international reference Vienna-Pee Dee Belemnite). Aliquots of approximately 0.2 mg were combusted using an elemental analyzer (Thermo Fisher Scientific Flash, 2000) coupled to an isotope ratio mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific Delta V advantage). Over the period of analysis, more than 100 of our laboratory internal standards gave an analytical precision of 0.16 ‰ for $\delta^{13}\text{C}$ values. Duplicates were prepared from 30 charcoal samples to test the full analytical uncertainty. Difference between charcoal duplicates ranged from 0.01 ‰ to 0.06 ‰ with a mean difference of 0.03 ‰.

3.4. Acid or base pretreatment test

The minute size of samples for intra-ring isotope analyses did not allow systematic acid or base treatment as often recommended

to avoid potential bias in isotope measurements due to adsorption of exogenous organic and inorganic carbon (Nissenbaum and Schallinger, 1974; DeNiro and Hastorf, 1985; Ascough et al., 2011). Preliminary tests were thus conducted on 20 charcoal fragments, representative of layers A/B and layer G, to estimate the extent of this potential bias. The test protocol was adapted from DeNiro and Hastorf (1985), Midwood and Boutton (1998) and Bocherens and Mariotti (1999). The tested charcoals were ca. 3.5 mm width; they were divided into two equivalent parts by transversal sectioning (i.e. perpendicular to the axis of the fibers). One part was submitted to chemical treatment prior to isotope analysis, while the other part was directly analyzed. Ten charcoal fragments were tested for inorganic carbon adsorption with 0.1 M hydrochloric acid (HCl), while ten charcoal fragments were tested for organic carbon adsorption with 1 M sodium hydroxide (NaOH). Charcoals were immersed for 30 h in the mentioned solutions so as to evaluate the maximal deviation to be expected. The samples were then rinsed by three successive 1 h ultrasonifications in ultrapure water, changing water for each bath. After a final flushing with ultrapure water, the samples were further oven-dried at 40 °C to constant weight and crushed prior to analyses.

3.5. Statistical analyses

Differences in geochemical and dendro-anthracological characteristics between charcoals from layers A/B and from layer G, and between sapwood-charcoals and heartwood-charcoals, were tested by analysis of variance (ANOVA). As the sample size was limited for the acid or base treatment, a Wilcoxon signed rank test was applied to assess the effect of pre-treatment on charcoal $\delta^{13}\text{C}$. Hypotheses were tested on the basis of a 5% significance level. All analyses were conducted with R (Rcmdr version 2.2.3 of the 11/11/15, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria).

4. Results and discussion

19 charcoal fragments and their 212 growth rings were characterized in “Chalain 4” settlements by a combined dendro-anthracology and geochemistry approach. The results are synthesized in Table 1 and detailed in Supplementary Table 1.

4.1. Dendro-anthracology

The studied charcoals appeared representative of the sequence as their dendro-anthracological features fall within the range of

those previously obtained from a larger sample set of “Chalain 4” oak charcoals (121 from layer G and 111 from layers A/B; Dufraisse, 2005, 2008). Charcoal ring width averages at 0.7 mm for layers A/B, and at 1.1 mm for layer G (i.e. 37% more than layers A/B; Table 1, Fig. 3). Ring widths of charcoals in layer G are statistically higher than those of layers A/B ($p < 0.05$). In deciduous oak, tree-ring widths are known to decrease when precipitation decreases and temperature increases (Michelot, 2011; Matison et al., 2013). The higher ring width in layer G when compared with layers A/B is thus consistent with paleoclimatic data (Magny, 1993a). Latewood proportion averages at 52% for A/B and G charcoals. It is statistically similar for the two data sets ($p = 0.78$), although it is often considered to decrease with decreasing precipitation (Zhang, 1997; Kern et al., 2013).

Estimated mean charcoal-pith distances, (47 mm for A/B and G charcoals with a maximum value of 65 mm), did not vary between layers (Table 1). Since the outlying part of the wood generally disappears during carbonization, this maximum value of 65 mm leads to an estimation of 13 cm for the minimum diameter of exploited wood. Therefore, the studied charcoal fragments come from relatively small and young woods. Determination of the proportion of vessels sealed by tylosis showed that 82% and 33% of the studied charcoals correspond to sapwood for layers A/B and G, respectively. Sapwood growth rings corresponding to the last 20–25 years of tree life, A/B charcoal fragments had thus grown under the paleoclimate inferred for the embedding archeological layers, a climate relatively warmer and drier than the one preceding the occupation layers. The lower proportion of sapwood in charcoals from layer G indicates that these charcoals come from trees relatively older than in layers A/B. Additionally, layer G is the oldest occupation layer of “Chalain 4” and it corresponds to the end of a cool and moist climatic period that lasted 60 years. Taking into account the minimum diameter and the tree-ring width of G charcoal fragments, we can thus confidently consider that the trees from which they come, grew during these unfavorable conditions. As a result, the charcoal fragments selected for the present study indeed correspond to different climatic periods, a cool and moist climate for layer G and a relatively warmer and drier climate for layers A/B.

4.2. Charcoalification temperatures

The studied charcoal fragments were characterized by Raman microspectrometry to control their degree of thermal alteration (e.g. Rouzaud et al., 2015) as charcoal $\delta^{13}\text{C}$ may be affected by carbonization temperature (Ferrio et al., 2006; Turney et al., 2006;

Table 1
Dendro-anthracological and geochemical characteristics of the charcoals studied in “Chalain 4” sequence.

Parameter	Layers A/B ^a			Layer G ^a			Difference ^b (ANOVA)
	Mean ± SD	Range	Size	Mean ± SD	Range	Size	
Ring width (mm) ^c	0.7 ± 0.1	(0.4; 1.0)	103	1.1 ± 0.3	(0.5; 1.9)	87	*
Latewood proportion (%) ^c	52 ± 13	(23; 84)	103	52 ± 11	(24; 82)	72	ns
Charcoal-pith distance (mm) ^c	47 ± 11	(36; 65)	10	47 ± 5	(40; 53)	8	ns
Sapwood proportion (%) ^d	81.8			33.3			*
H _D /H _G ^{e, f}	0.6 ± 0.1	(0.5; 0.8)	10	0.6 ± 0.1	(0.5; 0.8)	9	ns
$\delta^{13}\text{C}$ (‰) ^f	-25.9 ± 0.6	(-27.8; -21.9)	186	-26.5 ± 0.6	(-28.0; -25.0)	141	*
$D_{\text{seasonality}}$ (‰) ^{g, c}	-0.01 ± 0.61	(-2.84; 1.13)	86	0.20 ± 0.28	(-0.78; 1.05)	57	*

^a Mean ± standard deviation (minimum; maximum) and sample size (i.e. n).

^b Significance of the difference between layers A/B and layer G based on ANOVA, *: statistically significant (p-value < 0.05), ns: non-significant (p-value > 0.05).

^c Pooled values of sapwood and heartwood.

^d Proportion of sapwood charcoals among all the charcoals studied in the layer.

^e Height ratio of D and G bands in Raman microspectrometry.

^f Pooled values of earlywood, latewood, sapwood and heartwood.

^g $D_{\text{seasonality}} = \frac{1}{4} (\delta^{13}\text{C}_{\text{earlywood}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{latewood}})$.

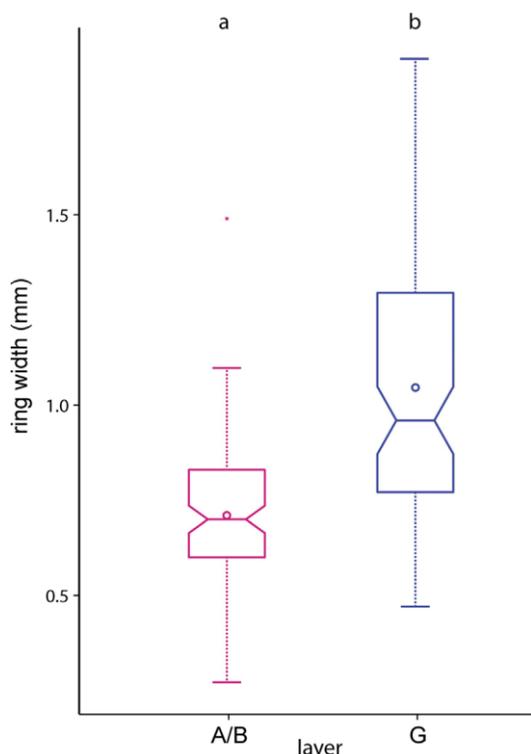


Fig. 3. Ring width of charcoals from layers A/B and G. Boxplots show median (line), mean (circle) and minimum and maximum values (whiskers). The box displays the 25 e 75 percent quartile. Notches roughly indicate the 95% confidence interval of the median. Different letters above boxplots indicate statistically significant difference (ANOVA, p -value < 0.05).

Ascough et al., 2008). The H_D/H_G ratio gives an estimation of the highest combustion temperature undergone by charcoals, as established for pine and poplar woods carbonized at various temperatures in a muffle furnace (Deldicque et al., 2016). The studied charcoal fragments exhibit Raman spectra typical for charred material, dominated by the usual G and D broad bands (Fig. 2). The two studied occupation layers led to statistically similar H_D/H_G ratios ($p = 0.4$), around 0.6 (Table 1). Deldicque et al. (2016) paleothermometer suggests combustion temperature around 700 °C for the studied charcoals, substantially above the limit temperature for charcoals to reach $\delta^{13}C$ values representative of a single component, lignin (Ferrio et al., 2006; Turney et al., 2006; Ascough et al., 2008). However, absolute temperature estimation should be taken with caution since the transfer function between H_D/H_G ratio and carbonization temperature was obtained (i) on woods that are less dense than deciduous oak wood, and (ii) in a muffle furnace for a carbonization duration of one hour (Deldicque et al., 2016), which may not reflect the actual carbonization conditions undergone by the studied charcoals (i.e. in open fireplace). Nevertheless, although the calculated carbonization temperature may vary according to species or carbonization duration, the shape of the transfer function appeared stable whatever the conditions (Deldicque et al., 2016). Accordingly, H_D/H_G ratios likely constitute reasonable parameters for comparative purposes within a single wood species. Hence, the H_D/H_G ratios obtained for layers A/B and G show that the charcoal fragments from these two layers were carbonized at similar temperature, thus implying that the isotope signature of the studied charcoals does not depend on their degree of charcoalification/carbonization.

4.3. Stable carbon isotopes

4.3.1. Potential contamination by exogenous carbon

Adsorption of exogenous organic and inorganic carbon may bias the isotope composition of charcoals (e.g. Nissenbaum and Schallinger, 1974; Ascough et al., 2011), although this contamination effect was not systematically detected (e.g. DeNiro and Hastorf, 1985; Vaiglova et al., 2014). Acid (HCl) or base (NaOH) treatment of a representative sub-sample set of “Chalain 4” charcoal fragments showed non-significant differences in $\delta^{13}C$ values between untreated and treated samples (<0.2‰, Fig. 4; Wilcoxon test, p -value > 0.05, Supplementary Table 2). Hence, the stable carbon isotope composition of studied charcoal fragments was not substantially affected by adsorption of exogenous organic and inorganic carbon. As a consequence, acid or base pre-treatment was removed from the charcoal preparation procedure allowing direct analysis of sub-ring samples.

4.3.2. General climatic patterns

The $\delta^{13}C$ values measured on sub-ring samples (i.e. earlywood and latewood) of charcoals from “Chalain 4” settlement average at -25.9‰ and -26.5‰ for layers A/B and layer G, respectively (Table 1). These $\delta^{13}C$ values fall within the range of previously analyzed archeological charcoals from plants using the C_3 photosynthetic pathway (Hall et al., 2008; Aguilera et al., 2009; Masi et al., 2013; Vaiglova et al., 2014b). Within a given layer, sapwood charcoals are systematically ^{13}C -enriched with respect to heartwood charcoals (statistically significant; $p < 0.05$; Fig. 5). This is in agreement with (i) the general ^{13}C -depletion of lignin with respect to bulk plant tissues (Benner et al., 1987; Macko et al., 1987) and (ii) the increase in lignin content of wood during duraminisation (Hillis, 1987). Charcoals from layers A/B exhibit $\delta^{13}C$ values significantly higher than those from layer G ($p < 0.05$). This difference remains significant whatever the sample set, either all charcoals

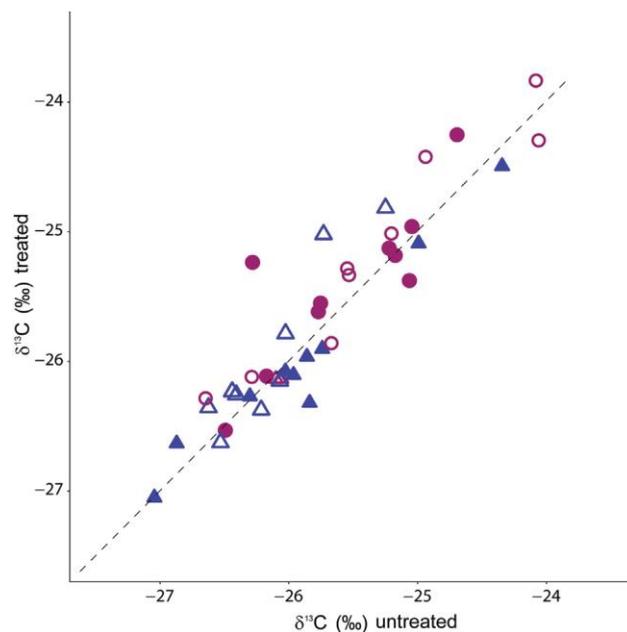


Fig. 4. Relationship between acid (HCl, open symbols) and base treatment (NaOH, solid symbols) on charcoal $\delta^{13}C$ values. The 1/1 dotted line is given to facilitate comparisons between treatments. Pink \circ : charcoals from layers A/B, Blue Δ : charcoals from layer G. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

pooled together or considering exclusively earlywood samples, latewood samples, heartwood samples or sapwood samples. The $\delta^{13}\text{C}$ -enrichment of A/B charcoals when compared with G charcoals is in agreement with previously inferred paleoclimate since (i) layers A/B were shown to correspond to a drier and warmer climate than layer G (e.g. Magny, 1993a) and (ii) decreasing precipitation and increasing temperature are known to generally increase plant $\delta^{13}\text{C}$ values (e.g. Farquhar et al., 1982; Dawson et al., 2002) and specially oak ring $\delta^{13}\text{C}$ values (Michelot, 2011).

$\delta^{13}\text{C}$ values of oak charcoal thus constitute a reliable record of climatic conditions along “Chalain 4” sequence. Climatic variations during Neolithic at Chalain were attested by several approaches (malacology, palynology, sedimentology and ^{14}C geochemistry; Damon et al., 1989; Magny, 1993a; Mouthon, 1997; Richard, 1997). Nevertheless, these variations were rather subtle as (i) remaining within the range of mountain semi-continental temperate climate and (ii) the two layers studied were only 40 years apart (Lavie, 1996). As a result, subtle climatic variations can be recorded through stable carbon isotope ratios of oak charcoals, whereas this was not the case for latewood proportion (see section 4.1.). Growth-ring width and $\delta^{13}\text{C}$ values both depend on a number of genetic and physiological factors (position in the tree for example), environmental factors (such as light, soil) and human factors (clearings, woodland management). However, in the Jura Mountain at 500 m of altitude, temperature and precipitation are probably not a limiting factor for width growth while they markedly influence $\delta^{13}\text{C}$ values in deciduous oak. In any case, the present study thus extends the potential of isotope composition of archeological charcoals to record small climatic variations in temperate climate, while previous paleoclimatic studies based on charcoal isotope composition dealt with contrasted climates (Hall et al., 2008; Aguilera et al., 2009; Masi et al., 2013; Vaiglova et al., 2014b).

4.3.3. Inter- and intra-year climatic variations

Ring-scale sampling enabled the evaluation of the potential of stable carbon isotope composition of archeological charcoals to record short-term climatic trends. A plot of $\delta^{13}\text{C}$ values vs. ring-number revealed no noticeable trend during the growth period covered by the charcoals. Similar results were obtained when only taking into account layers A/B, layer G, latewood (Fig. 6) or earlywood (data not shown). Hence, monitoring isotope pattern of charcoal rings through growth does not appear relevant here for documenting short-term climatic variations, even though relatively large fragments were selected (i.e. comprising at least 5 growth rings). The restricted sample set of this exploratory study is probably too limited to go beyond natural climate variability.

Although isotope dendroclimatology based on uncharred/recent wood favors analyses of latewood to avoid carbon contribution from previous year accumulates (Borella et al., 1998), comparing $\delta^{13}\text{C}$ values of earlywood and latewood of a particular growth ring may bring information on seasonal contrasts (Livingston and Spittlehouse, 1996; Helle and Schleser, 2004; Li et al., 2005; Eglin et al., 2010; Kimak and Leuenberger, 2015). We propose to name $D_{\text{seasonality}}$ the difference calculated by Livingston and Spittlehouse (1996), as in equation (3):

$$D_{\text{seasonality}} = \frac{1}{4} (\delta^{13}\text{C}_{\text{earlywood}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{latewood}}) \quad (3)$$

The $D_{\text{seasonality}}$ calculated for “Chalain 4” charcoals varies between -2.84‰ and 1.13‰ and averages at -0.01‰ and 0.20‰ for layers A/B and G, respectively (Table 1, Fig. 7). These values fall in the range of those reported by previous authors for uncharred wood (Livingston and Spittlehouse, 1996; Helle and Schleser, 2004; Li et al., 2005; Eglin et al., 2010; Kimak and Leuenberger, 2015). Within a given layer, $D_{\text{seasonality}}$ is not significantly different

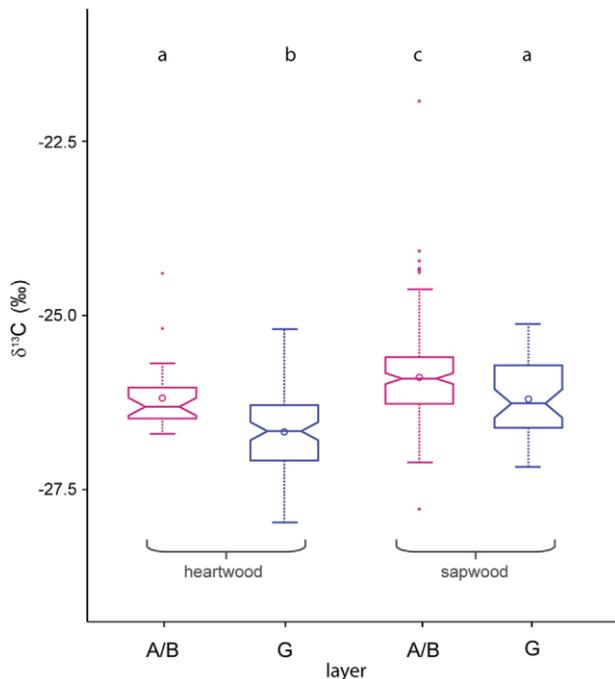


Fig. 5. $\delta^{13}\text{C}$ values of charcoals from layers A/B and G (pooled values of earlywood and latewood) distinguishing heartwood from sapwood. Boxplots show median (line), mean (circle) and minimum and maximum values (whiskers). The box displays the 25 and 75 percent quartile. Notches roughly indicate the 95% confidence interval of the median. Different letters above boxplots indicate statistically significant difference (ANOVA, p -value < 0.05).

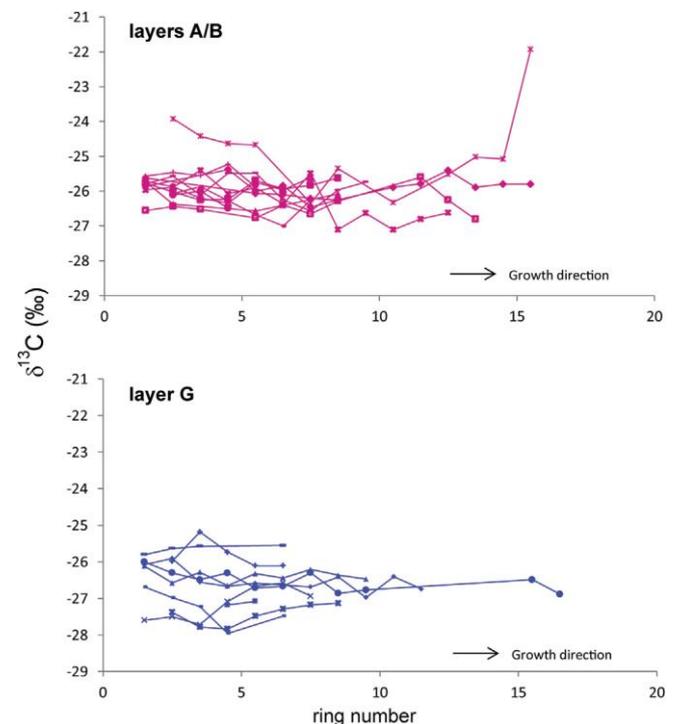


Fig. 6. Relationship between latewood $\delta^{13}\text{C}$ and cambial age (ring number). For each charcoal fragment, the nearest ring to the pith was arbitrary numbered “1”; all rings “1” are not contemporaneous. Different charcoal fragments are represented by different symbols.

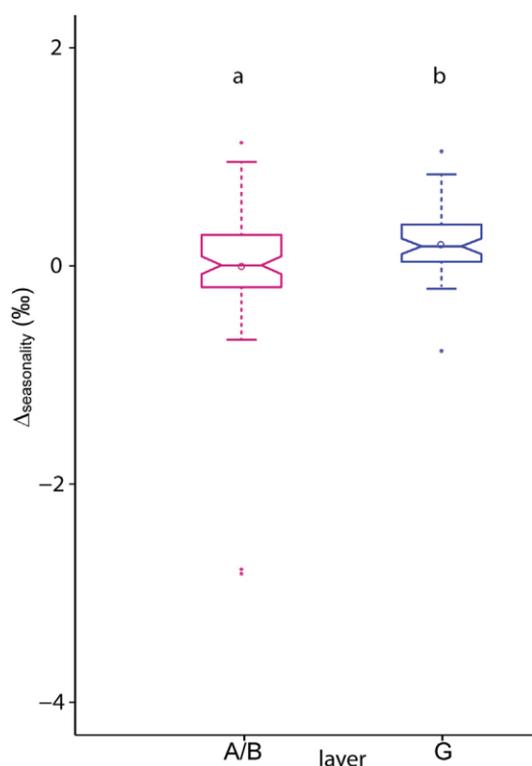


Fig. 7. $D_{\text{seasonality}}$ of charcoals from layers A/B and G ($D_{\text{seasonality}} = \frac{1}{4} d^{13}\text{C}_{\text{earlywood}} - d^{13}\text{C}_{\text{latewood}}$). Boxplots show median (line), mean (circle) and minimum and maximum values (whiskers). The box displays the 25–75 percent quartile. Notches roughly indicate the 95% confidence interval of the median. Different letters above boxplots indicate statistically significant difference (ANOVA, p -value < 0.05).

between heartwood and sapwood ($p = 0.15$), suggesting that duraminisation does not influence this parameter (i.e. equally influences earlywood and latewood $d^{13}\text{C}$ values). The difference in $D_{\text{seasonality}}$ between layers A/B and layer G is statistically significant ($p < 0.05$) and may reflect higher seasonal contrast in layer G with respect to layers A/B. $D_{\text{seasonality}}$ was proposed to be controlled by the combined effect of (i) the extent of remobilization of ^{13}C -enriched stored carbon, mainly during spring, and (ii) differences in cumulative transpiration between spring and summer, both factors being notably driven by water availability/precipitation (Livingston and Spittlehouse, 1996; Helle and Schleser, 2004; Li et al., 2005; Eglin et al., 2010; Kimak and Leuenberger, 2015). Therefore, the colder and wetter climate of layer G (high lake-level) when compared with layers A/B (low lake-level; e.g. Magny, 1993a) was also possibly characterized by enhanced variations in precipitation between spring and summer. This finding converges with reconstruction of the “growing degree days” index (GDD5, the sum of daily temperatures above 5 °C) calculated from lake-level and pollen data of Lake Le Bourget and Lake Annecy, 100 km South of Lake Chalain (Magny et al., 2003, 2009). Lower lake levels were associated with higher GDD5 indicating longer growing seasons and thus lower seasonal contrasts. $D_{\text{seasonality}}$ can thus be used in charcoals to derive further information for paleoclimatic reconstructions.

5. Conclusions

19 archeological charcoals from two different climatic periods, 40 years apart, of the Neolithic settlement of Lake Chalain (Jura, France) were characterized by dendro-anthracology and ring-scale

isotope geochemistry to assess the relevance of this combined approach for documenting paleoclimates. While the two studied periods differed only by slight differences in precipitation and temperature, the tree-ring width and stable carbon isotope composition of charcoals did record the investigated climatic variation. Within a given charcoal fragment, ring-to-ring isotope pattern exhibited no specific trend through growth, for none of the climatic period studied. Although relatively large charcoal fragments (i.e. comprising 5–19 growth-rings) were selected for the study, they did not allow documenting inter-annual climatic variations. However, comparing earlywood and latewood $d^{13}\text{C}$ suggested that the wettest and coldest period studied was also characterized by the highest seasonal contrast. The rather limited dataset of this exploratory study calls for more extensive sampling to confirm the obtained conclusions. Nevertheless, this study opens new prospects for paleoclimatic reconstructions based on archeological charcoals as it shows the potential of (i) stable carbon isotopes to record subtle climatic variations under temperate climate and (ii) difference in isotope composition between earlywood and latewood to further document seasonal contrasts.

Acknowledgments

We are indebted to Marie Balasse for mass spectrometry facilities and to Denis Fiorillo for isotope measurements. We warmly thank Pierre Pétrequin for providing the charcoal fragments from “Chalain 4” dwelling. Thanks are also due to Damien Deldicque and Jean-Noël Rouzaud for providing access to Raman micro-spectrometry facility and for valuable advice. Michel Lemoine is acknowledged for help in sample preparation. We owe special thanks to Michel Magny for guidance on climatic interpretations. We are grateful to Véronique Vauy, Anun Martinez, Elise Dufour and Karyne Debut for technical assistance. We also thank Olivier Girardclos, Jean-Luc Dupouey, Marie Alexis and Valérie Daux for helpful discussions. This work was funded by grants from Agence Nationale de la Recherche (ANR JCJC 200101 DENDRAC directed by A. Dufraisse), Sorbonne Universités (CARESE J15R323) and Cluster of Excellence MATISSE (Investissements d’Avenir programme ANR-11-IDEX-0004-02 Accompagnement Doctoral Axe Biomineralisation) which were greatly appreciated. Thanks are also due to the three anonymous referees who provided constructive reviews of the manuscript.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.quaint.2017.03.015>.

References

- Aguilera, M., Espinar, C., Ferrio, J.P., Pérez, G., Voltas, J., 2009. A map of autumn precipitation for the third millennium BP in the Eastern Iberian Peninsula from charcoal carbon isotopes. *Journal of Geochemical Exploration, Isoscapes: isotope mapping and its applications*. *Isoscapes* 2008 (102), 157–165.
- Andreu, L., Planells, O., Gutiérrez, E., Helle, G., Schleser, G.H., 2008. Climatic significance of tree-ring width and $d^{13}\text{C}$ in a Spanish pine forest network. *Tellus B* 60, 771–781.
- Ascough, P.L., Bird, M.I., Wormald, P., Snape, C.E., Apperley, D., 2008. Influence of production variables and starting material on charcoal stable isotopic and molecular characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 6090–6102.
- Ascough, P.L., Bird, M.I., Francis, S.M., Thornton, N., Midwood, A.J., Scott, A.C., Apperley, D., 2011. Variability in oxidative degradation of charcoal: influence of production conditions and environmental exposure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2361–2378.
- Ballantyne, A.P., Rybczynski, N., Baker, P.A., Harington, C.R., White, D., 2006. Pliocene Arctic temperature constraints from the growth rings and isotopic composition of fossil larch. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 242, 188–200.
- Barbaroux, C., Brédà, N., 2002. Contrasting distribution and seasonal dynamics of

- carbohydrate reserves in stem wood of adult ring-porous sessile oak and diffuse-porous beech trees. *Tree Physiol.* 22, 1201 e 1210.
- Benner, R., Fogel, M.L., Sprague, E.K., Hodson, R.E., 1987. The depletion in ^{13}C of lignin and its applications for stable carbon isotope studies. *Nature* 329, 708 e 710.
- Bird, M.I., Ascough, P.L., 2012. Isotopes in pyrogenic carbon: a review. *Org. Geochem. Org. Isotopes Soil* 42, 1529 e 1539.
- Bocherens, H., Friis, E.M., Mariotti, A., Pedersen, K.R., 1993. Carbon isotopic abundances in Mesozoic and Cenozoic fossil plants: palaeoecological implications. *Lethaia* 26, 347 e 358.
- Bocherens, H., Mariotti, A., 1999. Carbon stable isotope analysis of fossil plants. In: Jones, T.P., Rowe, N.P. (Eds.), *Fossil plants and Spores*. The Geological Society, London, pp. 139 e 142.
- Borella, S., Leuenberger, M., Saurer, M., Siegwolf, R., 1998. Reducing uncertainties in $\delta^{13}\text{C}$ analysis of tree rings: pooling, milling, and cellulose extraction. *J. Geophys. Res. Atmos.* 103, 19519 e 19526.
- Briffa, K.R., Osborn, T.J., Schweingrube, F.H., Jones, P.D., Shiyatov, S.G., Vaganov, E.A., 2002. Tree-ring width and density data around the Northern Hemisphere: Part 1, local and regional climate signals. *Holocene* 12, 737 e 757.
- Büntgen, U., Franck, D.C., Schmidhalter, M., Neuwirth, B., Seifert, M., Esper, J., 2006. Growth/climate response shift in a long subalpine spruce chronology. *Trees* 20, 99 e 110.
- Cotton, J.M., Sheldon, N.D., Strömberg, C.A.E., 2012. High-resolution isotopic record of C_4 photosynthesis in a Miocene grassland. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 337 e 338, 88 e 98.
- Couvert, M., 1970. Etudes des charbons préhistoriques: préparation des coupes minces et analyse des structures. *AMG, Arts et métiers graphiques*.
- Czimczik, C.I., Preston, C.M., Schmidt, M.W.I., Werner, R.A., Schulze, E.-D., 2002. Effects of charring on mass, organic carbon, and stable carbon isotope composition of wood. *Org. Geochem.* 33, 1207 e 1223.
- Damon, P.E., Cheng, S., Linick, T.W., 1989. Fine and hyper fine structure in the spectrum of secular variations of atmospheric ^{14}C . *Radiocarbon* 31, 704 e 718.
- Danis, P.A., Masson-Delmotte, V., Stievenard, M., Guillemain, M.T., Daux, V., Naveau, P., von Grafenstein, U., 2006. Reconstruction of past precipitation $\delta^{18}\text{O}$ using tree-ring cellulose $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$: a calibration study near Lac d'Annecy, France. *Earth Planet. Sci. Lett.* 243, 439 e 448.
- Dawson, T.E., Mambelli, S., Plamboeck, A.H., Templer, P.H., Tu, K.P., 2002. Stable isotopes in plant ecology. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 33, 507 e 559.
- Deforce, K., Haneca, K., 2015. Tree-ring analysis of archaeological charcoal as a tool to identify past woodland management: the case from a 14th century site from Oudenaarde (Belgium). *Quat. Int. Charcoal Resour. Ubiquit. Proxy* 366, 70 e 80.
- Deldicque, D., Rouzaud, J.-N., Velde, B., 2016. A Raman and HRTEM study of the carbonization of wood: a new Raman-based paleothermometer dedicated to archaeometry. *Carbon* 102, 319 e 329.
- DeNiro, M.J., Hastorf, C.A., 1985. Alteration of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of plant matter during the initial stages of diagenesis: studies utilizing archaeological specimens from Peru. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 97 e 115.
- Dittmar, C., Zech, W., Elling, W., 2003. Growth variations of Common beech (*Fagus sylvatica* L.) under different climatic and environmental conditions in Europe: a dendroecological study. *For. Ecol. Manag.* 173, 63 e 78.
- Drake, B.L., Hanson, D.T., Boone, J.L., 2012. The use of radiocarbon-derived $\delta^{13}\text{C}$ as a paleoclimate indicator: application in the Lower Alentejo of Portugal. *J. Archaeol. Sci.* 39, 2888 e 2896.
- Dufraisse, A., 2008. Firewood management and woodland exploitation during the late Neolithic at Lac de Chalain (Jura, France). *Veg. Hist. Archaeobot.* 17, 199 e 210.
- Dufraisse, A., 2006. Charcoal Anatomy Potential, Wood Diameter and Radial Growth. In: *BAR International Series*, vol. 1483, p. 47.
- Dufraisse, A., 2005. Économie du bois de feu et sociétés néolithiques: analyses anthracologiques appliquées aux sites d'ambiance humide des lacs de Chalain et de Clairvaux (Jura, France). *Gallia préhistoire*, pp. 187 e 233.
- Dufraisse, A., Garcia-Martinez, M., 2011. Mesurer les diamètres du bois de feu en anthracologie. *Outils dendrométriques et interprétation des données*. In: *Anthropobotanica*, pp. 1 e 18.
- Dufraisse, A., Coubray, S., Girardclos, O., Garcia-Martinez, M.S., Nocus, N., Dupin, A., Lemoine, M., Dupouey, J.L., Marguerie, D., accepted a. Anthracology as a key approach of firewood exploitation and woodland management. Part I: dendro-anthracological tools and reference dataset modelling in the frame of ANR DENDRAC project. *Quaternary International*, this volume.
- Dufraisse, A., Coubray, S., Girardclos, O., Dupin, A., Lemoine, M., accepted b. Contribution of tyloses quantification in earlywood oak vessels to archaeological charcoal analyses: estimation of a minimum age and inferences of physiological and environmental factors. *Quaternary International*, this volume.
- Eglin, T., Francois, C., Michelot, A., Delpierre, N., Damesin, C., 2010. Linking intra-seasonal variations in climate and tree-ring $\delta^{13}\text{C}$: a functional modelling approach. *Ecol. Model.* 221, 1779 e 1797.
- Ehleringer, J.R., 1991. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ fractionation in studies and its utility in terrestrial plant fractionation. In: Coleman, D.C., Fry, B. (Eds.), *Carbon Isotope Technique*. Academic Press, pp. 187 e 200.
- Essiamah, S., Eschrich, W., 1985. Changes of starch content in the storage tissues of deciduous trees during winter and spring. *IAWA J.* 6, 97 e 106.
- Farquhar, G.D., Caemmerer, S., von Berry, J.A., 1980. A biochemical model of photosynthetic CO_2 assimilation in leaves of C_3 species. *Planta* 149, 78 e 90.
- Farquhar, G., O'Leary, M., Berry, J., 1982. On the relationship between carbon isotope discrimination and the intercellular carbon dioxide concentration in leaves. *Funct. Plant Biol.* 9, 121 e 137.
- February, E., Van der Merwe, N., 1992. Stable carbon isotope ratios of wood charcoal during the past 4000 years: anthropogenic and climatic influences. *South Afr. J. Sci.* 88, 291 e 292.
- Feng, X., Epstein, S., 1995. Carbon isotopes of trees from arid environments and implications for reconstructing atmospheric CO_2 concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 2599 e 2608.
- Ferrio, J.P., Alonso, N., Lopez, J.B., Araus, J.L., Voltas, J., 2006. Carbon isotope composition of fossil charcoal reveals aridity changes in the NW Mediterranean Basin. *Glob. Change Biol.* 12, 1253 e 1266.
- Figueiral, I., 1999. Lignified and charcoalified fossil wood. In: Jones, T.P., Rowe, N.P. (Eds.), *Fossil plants and Spores: Modern Techniques*. The Geological Society, London, pp. 92 e 96.
- Fiorino, G., Ferrio, J.P., Bogaard, A., Araus, J.L., Riehl, S., 2014. Stable isotopes in archaeobotanical research. *Veg. Hist. Archaeobot.* 23, 215 e 227.
- Gleixner, G., Danier, H.J., Werner, R.A., Schmidt, H.L., 1993. Correlations between the ^{13}C content of primary and secondary plant products in different cell compartments and that in decomposing basidiomycetes. *Plant Physiol.* 102, 1287 e 1290.
- Gröcke, D.R., 1997. Distribution of C_3 and C_4 plants in the late pleistocene of South Australia recorded by isotope biogeochemistry of collagen in megafauna. *Aust. J. Bot.* 45, 607 e 617.
- Hall, G., Woodborne, S., Scholes, M., 2008. Stable carbon isotope ratios from archaeological charcoal as palaeoenvironmental indicators. *Chem. Geol.* 247, 384 e 400.
- Helle, G., Schleser, G.H., 2004. Beyond CO_2 -fixation by Rubisco: an interpretation of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ variations in tree rings from novel intra-seasonal studies on broad-leaf trees. *Plant Cell Environ.* 27, 367 e 380.
- Hillis, W.E., 1987. *Heartwood and Tree Exudates*. Springer Verlag, Berlin.
- Ishimaru, K., Hata, T., Bronsveld, P., Meier, D., Imamura, Y., 2007. Spectroscopic analysis of carbonization behavior of wood, cellulose and lignin. *J. Mater. Sci.* 42, 122 e 129.
- Kern, Z., Patkó, M., Kázmér, M., Fekete, J., Kele, S., Pálfi, Z., 2013. Multiple tree-ring proxies (earlywood width, latewood width and $\delta^{13}\text{C}$) from pedunculate oak (*Quercus robur* L.), Hungary. *Quat. Int. Adv. Pleistocene and Holocene Clim. Change Res. Carpathian-Balkan Region* 293, 257 e 267.
- Kimak, A., Leuenberger, M., 2015. Are carbohydrate storage strategies of trees traceable by early and latewood carbon isotope differences? *Trees* 29, 859 e 870.
- Kress, A., Saurer, M., Siegwolf, R.T.W., Frank, D.C., Esper, J., Bugmann, H., 2010. A 350 year drought reconstruction from Alpine tree ring stable isotopes. *Glob. Biogeochem. Cycles* 24, GB2011.
- Lavier, C., 1996. Dendrochronologie appliquée à l'archéologie: élaboration d'une chronologie du chêne (*Quercus* sp.) pour le Néolithique à partir des sites lacustres de Clairvaux-les-Lacs et de Chalain (Jura, France). Université de Franche-Comté, Faculté des Lettres et Sciences Humaines, Besançon. Besançon.
- Leavitt, S.W., 2010. Tree-ring C and He O isotope variability and sampling. *Sci. Total Environ.* 408, 5244 e 5253.
- Leavitt, S.W., Long, A., 1983. An atmospheric $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ reconstruction generated through removal of climate effects from tree-ring $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ measurements. *Tellus B* 35B, 92 e 102.
- Leavitt, S.W., Long, A., 1991. Seasonal stable-carbon isotope variability in tree rings: possible paleoenvironmental signals. *Chem. Geol. Geosci. Sect.* 87, 59 e 70.
- Leavitt, S.W., Danzer, S.R., 1993. Method for batch processing small wood samples to holocellulose for stable-carbon isotope analysis. *Anal. Chem.* 65, 87 e 89.
- Livingston, N.J., Spittlehouse, D.L., 1996. Carbon isotope fractionation in tree ring early and late wood in relation to intra-growing season water balance. *Plant Cell Environ.* 19, 768 e 774.
- Li, Z.-H., Leavitt, S.W., Mora, C.I., Liu, R.-M., 2005. Influence of earlywood and latewood size and isotope differences on long-term tree-ring $\delta^{13}\text{C}$ trends. *Chem. Geol.* 216, 191 e 201.
- Loader, N.J., Robertson, I., McCarroll, D., 2003. Comparison of stable carbon isotope ratios in the whole wood, cellulose and lignin of oak tree-rings. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 196, 395 e 407.
- Loader, N.J., McCarroll, D., Gagen, M., Robertson, I., Jalkanen, R., 2011. Extracting climatic information from stable isotopes in tree rings. In: Dawson, Todd E., Siegwolf, Rolf T.W. (Eds.), *Stable Isotopes as Indicators of Ecological Change*. Academic Press, pp. 27 e 48.
- Ludemann, T., Nelle, O., 2002. Die Wälder am Schauenland und ihre Nutzung durch Bergbau und Kählerei. *Forstliche Versuchs- und Forschungsanstalt, Baden-Württemberg*.
- Lundström-Baudais, K., 1986. Étude paléobotanique de la station III de Clairvaux. In: Pétrequin, P. (Ed.), *Les sites littoraux néolithiques de Clairvaux-les-Lacs (Jura): I. Problématique générale, l'exemple de la station III, Archéologie et culture matérielle. Maison des Sciences de l'Homme*, Paris, pp. 311 e 391.
- Macko, S.A., Fogel, M.L., Hare, P.E., Hoering, T.C., 1987. Isotopic fractionation of nitrogen and carbon in the synthesis of amino acids by microorganisms. *Chem. Geol.* 65, 79 e 92.
- Magny, M., 2004. Holocene climate variability as reflected by mid-European lake-level fluctuations and its probable impact on prehistoric human settlements. *Quat. Int. Rec. Hum./Climat e Interact. Lake Sediments* 113, 65 e 79.
- Magny, M., 1993a. Un cadre climatique pour les habitats lacustres préhistoriques? *Comptes-rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers. Sci. Terre* 316, 1619 e 1625.
- Magny, M., 1993b. Une nouvelle mise en perspective des sites archéologiques lacustres: les fluctuations holocènes des lacs jurassiens et subalpins. *Gall.*

- Préhistoire 35, 253–282.
- Magny, M., Bégeot, C., Guiot, J., Peyron, O., 2003. Contrasting patterns of hydrological changes in Europe in response to Holocene climate cooling phases. *Quat. Sci. Int.* 22, 1589–1596.
- Magny, M., Peyron, O., Gauthier, E., Rouéche, Y., Bordon, A., Billaud, Y., Chapron, E., Marguet, A., Pétrequin, Vannière, B., 2009. Quantitative reconstruction of climatic variations during the Bronze and early Iron age based on pollen and lake-level data in the NW Alps, France. *Quat. Int.* 200, 102–110.
- Marguerie, D., Hunot, J.-Y., 2007. Charcoal analysis and dendrology: data from archaeological sites in north-western France. *J. Archaeol. Sci.* 34, 1417–1433.
- Masi, A., Sadori, L., Baneschi, I., Siani, A.M., Zanchetta, G., 2013. Stable isotope analysis of archaeological oak charcoal from eastern Anatolia as a marker of mid-Holocene climate change. *Plant Biol.* 15, 83–92.
- Matisons, R., Elferts, D., Brümelis, G., 2013. Pointer years in tree-ring width and earlywood-vessel area time series of *Quercus robur* relation with climate factors near its northern distribution limit. *Dendrochronologia* 31, 129–139.
- Mazany, T., Lerman, J.C., Long, A., 1980. Carbon-13 in tree-ring cellulose as an indicator of past climates. *Nature* 287, 432–435.
- McCarroll, D., Loader, N.J., 2004. Stable isotopes in tree rings. *Quat. Sci. Rev. Isotopes Quat. Palaeoenviron. Reconstr.* 23, 771–801.
- Michelot, A., 2011. Croissance et $\delta^{13}\text{C}$ des cernes de trois essences forestières tempéréées (*Fagus sylvatica*, *Quercus petraea* et *Pinus sylvestris*) face aux variations climatiques à l'échelle interannuelle et saisonnière. Ph.D. Thesis. Université Paris-Sud 11, Orsay, France.
- Midwood, A.J., Boutton, T.W., 1998. Soil carbonate decomposition by acid has little effect on $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter. *Soil Biol. Biochem.* 30, 1301–1307.
- Mouhoun, J., 1997. Paléoenvironnement du lac de Chalain vu par la malacologie (de l'Atlantique ancien au Subboréal). Sites Littoraux Néolithiques Clairvaux et Lacs Chalain Jura 3200-2900 Av J-C 3, p. 87.
- Nguyen Tu, T.T., Kvaček, J., Uličný, D., Bocherens, H., Mariotti, A., Broutin, J., 2002. Isotope reconstruction of plant palaeoecology. Case study of Cenomanian floras from Bohemia. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 183, 43–70.
- Nissenbaum, A., Schaller, K.M., 1974. The distribution of the stable carbon isotope ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) in fractions of soil organic matter. *Geoderma* 11, 137–145.
- Nola, P., 1996. Climatic signal in earlywood and latewood of deciduous oaks from northern Italy. In: *Tree Rings, Environment, and Humanity. Radiocarbon. The University of Arizona, Department of Geosciences, Tucson*, pp. 249–258.
- O'Leary, M.H., 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* 20, 553–567.
- Park, R., Epstein, S., 1961. Metabolic fractionation of C^{13} & C^{12} in plants. *Plant Physiol.* 36, 133–138.
- Pétrequin, P., 2012. Réflexions sur dix années de recherche sur le Néolithique dans la Région Franche-Comté (1995-2005). In: 1995-2005. Dix ans d'archéologie en Franche-Comté, pp. 102–112. Bilan scientifique hors-série, Besançon, Direction Régionale des Affaires Culturelles.
- Pétrequin, P., Arbogast, R.-M., Bourquin-Mignot, C., Duplaix, A., Martineau, R., Pétrequin, A.-M., Viellet, A., 2002. Le mythe de la stabilité : déséquilibres et réajustements d'une communauté agricole néolithique dans le Jura français, du 32^{ème} siècle au 30^{ème} siècle av. J.-C. In: Richard, H., Vignot, A. (Eds.), *Équilibres et ruptures dans les écosystèmes depuis 20000 ans en Europe de l'Ouest (septembre 2000)*, Besançon : Collection Annales Littéraires de l'Université de Franche-Comté, pp. 175–190. Série Environnement, Sociétés et Archéologie n°3.
- Pétrequin, P., Pétrequin, A.-M., 2000. Chalain 2000. Quatre millénaires d'habitat lacustre mis en question (Report, Besançon et Doucier : Laboratoire de Chrono-Ecologie, UFR des Sciences et le Centre de Recherche Archéologique de la Vallée de l'Ain).
- Richard, H., 1997. Analyse pollinique d'un sondage de 7,5 m. In: Pétrequin, P. (Ed.), *Les sites littoraux néolithiques de Clairvaux-les-Lacs et de Chalain (Jura). III, Chalain station 3, 3200-2900 av. J.-C., Archéologie et culture matérielle* Maison des Sciences de l'Homme, Paris, pp. 101–112.
- Robertson, I., Loader, N.J., McCarroll, D., Carter, A.H.C., Cheng, L., Leavitt, 2004. $\delta^{13}\text{C}$ of tree-ring lignin as an indirect measure of climate change. *Water, Air Soil Pollut. Focus* 4, 531–544.
- Rouzaud, J.-N., Deldicque, D., Charon, É., Pageot, J., 2015. Carbons at the heart of questions on energy and environment: a nanostructural approach. *Comptes Rendus Geosci.* 347, 124–133.
- Saurer, M., Spahni, R., Frank, D.C., Joos, F., Leuenberger, M., Loader, N.J., McCarroll, D., Gagen, M., Poulter, B., Siegwolf, R.T.W., Andreu-Hayles, L., Boettger, T., Dorado Mirán, I., Fairchild, I.J., Friedrich, M., Gutierrez, E., Haupt, M., Hiltavuori, E., Heinrich, I., Helle, G., Grudd, H., Jalkanen, R., Levanić, T., Linderholm, H.W., Robertson, I., Sonninen, E., Treydte, K., Waterhouse, J.S., Woodley, E.J., Wynn, P.M., Young, G.H.F., 2014. Spatial variability and temporal trends in water-use efficiency of European forests. *Glob. Change Biol.* 20, 3700–3712.
- Tieszen, L.L., 1991. Natural variations in the carbon isotope values of plants: implications for archaeology, ecology, and paleoecology. *J. Archaeol. Sci.* 18, 227–248.
- Treydte, K., Schleser, G.H., Schweingrube, F.H., Winiger, M., 2001. The climatic significance of $\delta^{13}\text{C}$ in subalpine spruces (L. ötschental, Swiss Alps). *Tellus B* 53.
- Turekian, V.C., Macko, S., Ballentine, D., Swap, R.J., Garstang, M., 1998. Causes of bulk carbon and nitrogen isotopic fractionations in the products of vegetation burns: laboratory studies. *Chem. Geol.* 152, 181–192.
- Turney, C.S.M., Wheeler, D., Chivas, A.R., 2006. Carbon isotope fractionation in wood during carbonization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 960–964.
- Vaiglova, P., Snoeck, C., Nitsch, E., Bogaard, A., Lee-Thorp, J., 2014a. Impact of contamination and pre-treatment on stable carbon and nitrogen isotopic composition of charred plant remains. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 28, 2497–2510.
- Vaiglova, P., Bogaard, A., Collins, M., Cavanagh, W., Mee, C., Renard, J., Lamb, A., Gardeisen, A., Fraser, R., 2014b. An integrated stable isotope study of plants and animals from Kouphouvo, southern Greece: a new look at Neolithic farming. *J. Archaeol. Sci.* 42, 201–215.
- Verheyden, A., Roggeman, M., Bouillon, S., Elskens, M., Beekman, H., Koedam, N., 2005. Comparison between $\delta^{13}\text{C}$ of α -cellulose and bulk wood in the mangrove tree *Rhizophora mucronata*: implications for dendrochemistry. *Chem. Geol.* 219, 275–282.
- Vernet, J.-L., 2006. History of the *Pinus sylvestris* and *Pinus nigra* ssp. *salzmanni* forest in the Sub-Mediterranean mountains (Grands Causses, Saint-Guilhem-le-Désert, southern Massif Central, France) based on charcoal from limestone and dolomitic deposits. *Veg. Hist. Archaeobot.* 16, 23–42.
- Vernet, J.-L., Pachiaudi, C., Bazile, F., Durand, A., Fabre, L., Heinz, C., Solari, M.-E., Thibault, S., 1996. Le $\delta^{13}\text{C}$ de charbons de bois préhistoriques et historiques méditerranéens, de 35 000 BP à l'actuel. Premiers résultats. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sci. terre planètes* 323, 319–324.
- Weigl, M., Grabner, M., Helle, G., Schleser, G.H., Wimmer, R., 2007. Variability of latewood-widths and stable isotope ratios in a sessile oak tree (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.). *Dendrochronologia, EuroDendro 2005: humans and Environment EuroDendro 2005. Human Environ.* 24, 117–122.
- Young, G.H.F., Bale, R.J., Loader, N.J., McCarroll, D., Nayling, N., Voutsden, N., 2012. Central England temperature since AD 1850: the potential of stable carbon isotopes in British oak trees to reconstruct past summer temperatures. *J. Quat. Sci.* 27, 606–614.
- Zhang, S.Y., 1997. Variations and correlations of various ring width and ring density features in European oak: implications in dendroclimatology. *Wood Sci. Technol.* 31, 63–72.

V.2.) Etude du taux de carbone des charbons archéologiques

En complément des données de $\delta^{13}\text{C}$ de cette étude et en écho aux résultats montrés Chapitre IV qui indiquent qu'il peut exister des différences de taux de carbone en fonction des compartiments du bois étudiés, le taux de carbone des échantillons archéologiques a été mesuré. Ceci a pour but de tester la pertinence de son utilisation en anthracologie pour caractériser les carbonisations (Ferrio et al., 2006; Aguilera et al., 2012).

V.2.1.) Etude des variations de taux de carbone au sein des échantillons archéologiques

V.2.1.a.) Tests préliminaires de traitement acido-basiques sur le taux de carbone

Préalablement à l'étude du taux de carbone des échantillons, il a été nécessaire, comme pour le $\delta^{13}\text{C}$, d'effectuer des tests de traitement préliminaires afin de tester si du carbone exogène ne risquait pas d'influencer les valeurs mesurées (Figure V-137). Cette vérification se fait à l'aide d'HCl qui attaque le carbone d'origine minérale en plus des sulfures, des sulfates, des hydroxydes et des oxydes (Durand, 1980) et du NaOH qui attaque le carbone d'origine organique (DeNiro and Hastorf, 1985).

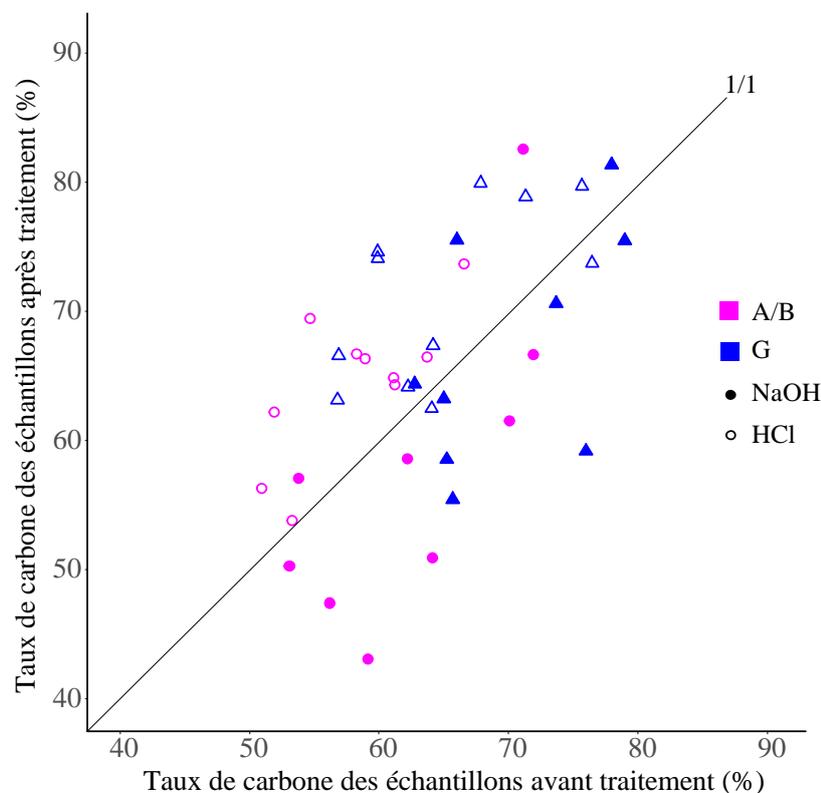


Figure V-137- Taux de carbone des échantillons traités en fonction de ceux des échantillons non traités

En considérant l'ensemble des valeurs de taux de carbone avant et après traitement, les traitements n'ont pas d'effet statistiquement significatif (Figure V-137 ; Wilcoxon signed rank test $p > 0,05$). Cependant, en considérant indépendamment chaque traitement, il s'avère que le traitement HCl impacte significativement les valeurs de taux de carbone des charbons de la couche G et des couches A/B (Wilcoxon signed rank test $p < 0,05$). Ceci pourrait impliquer la présence d'éléments minéraux attaqués par l'HCl sur les charbons. Il est à noter que les éléments minéraux susceptibles d'entraîner cette augmentation du taux de carbone ne sont pas des carbonates. Il a en effet été montré que les tests par HCl n'avaient pas d'effet significatif sur le $\delta^{13}\text{C}$ des charbons, et que seule une des deux bandes caractéristiques de leur présence lors de l'analyse par IRTF était distinguable et en outre elle était de faible amplitude. L'hypothèse d'une contamination par des éléments minéraux s'appuie également sur l'absence d'effet significatif du NaOH. Cette contamination pourrait venir de la présence de sulfure, sulfate, oxyde ou hydroxyde. Cependant, les taux d'oxygène et d'hydrogène mesurés sur des échantillons de charbons A/B avant et après traitement ne varient pas (Annexe). Il semble donc probable que cette contamination soit principalement due à des sulfures qu'on ne voit pas en infra-rouge.

Afin d'étudier si cette contamination est semblable, ou non, entre les deux ensembles de charbons, l'impact du traitement HCl sur le taux de carbone des charbons A/B et G a été estimé. Cette estimation a été déterminée par le calcul de la différence de taux de carbone avant et après le traitement pour chaque échantillon. Cette étude est nécessaire pour pouvoir comparer les taux de carbone des charbons des deux couches archéologiques. Pour les charbons A/B, cet impact est en moyenne de 6,4% pour un sigma de 6%. Pour les charbons G, cet impact est en moyenne de 6,4% pour un sigma de 4,2%. Ces valeurs signifient que la dégradation d'éléments minéraux par l'HCl entraîne un enrichissement relatif en carbone d'environ 6,4% des échantillons traités dans les couches A/B et G. Cet impact est identique pour les deux ensembles de charbons A/B et G (Kruskal Wallis test $p < 0,05$). En conséquence, la modification du taux de carbone des échantillons A/B et G, du fait de leur contamination par une matrice minérale probablement constituée de sulfure, semble être identique entre les couches archéologiques. La comparaison des valeurs de taux de carbone, entre les deux ensembles A/B et G, est donc possible (Figure V-138).

Totalité des échantillons

Cette comparaison s'inscrit dans l'étude du taux de carbone des charbons archéologiques.

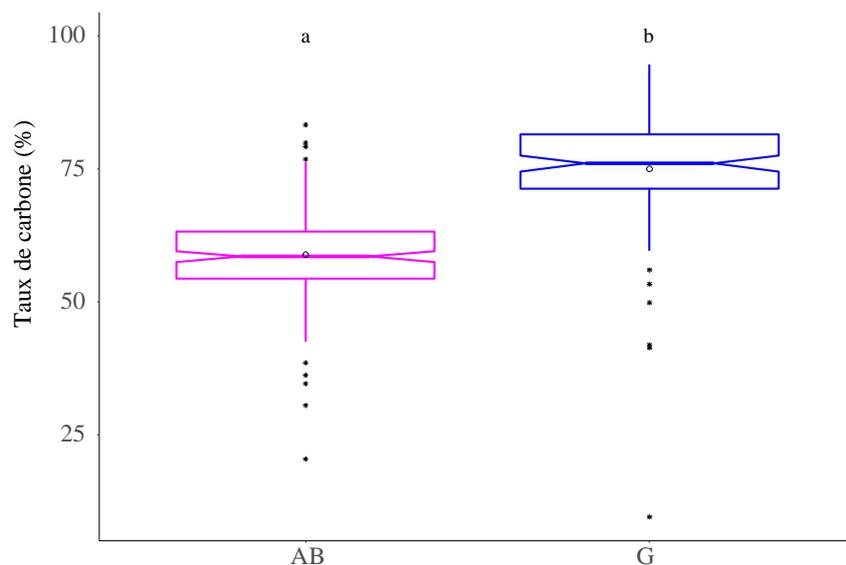


Figure V-138-Taux de carbone des charbons A/B et G

Le taux de carbone des échantillons G est compris entre 41,4 et 94,6% (une valeur atypique à 9,4% exclue) pour une médiane à 76%. Celui des échantillons A/B est compris entre 20,5 et 83,3% pour une médiane à 58,5%. Les études d'Aguilera et al. (2012) et Deckers et al. (2016) indiquent des valeurs de taux de carbone de 60 à 65%, pour des charbons archéologiques de différentes espèces de chêne issus de foyers domestiques. Ces valeurs sont proches de celles des charbons A/B mais significativement inférieures à celles des charbons de la couche G. Les charbons G sont plus riches en carbone que les charbons A/B (Kruskal Wallis test $p < 0,05$). Ces différences de taux de carbone ne semblent pas résulter de conditions de carbonisation différentes d'après les conclusions de la microspectrométrie Raman. En outre, les expériences de carbonisation menées en foyer ouvert ont montré que le taux de carbone des échantillons carbonisés ne permettait pas de remonter de manière fiable à une température donnée de carbonisation (Chapitre IV). Nous sommes donc ici en présence de charbons archéologiques ayant probablement subi des carbonisations similaires, bien qu'on ne puisse pas en connaître la température et la durée en détail, mais, présentant des taux de carbone significativement différents. Plusieurs hypothèses peuvent être émises :

- certains charbons provenant des niveaux d'incendies supérieurs peuvent avoir été échantillonnés par erreur dans la couche G. Cependant, d'une part une attention particulière a

été portée sur cet aspect, d'autre part il est peu vraisemblable que les quelques charbons sélectionnés pour être échantillonnés cerne à cerne parmi tous ceux de la couche G proviennent d'une contamination par les charbons des incendies.

- Les conditions de conservation des sites palafittiques de Chalain sont exceptionnelles et il est possible que le taux de carbone des charbons analysés dans les autres études ait été biaisé par des conditions de conservation moins favorables. Cependant, les charbons de la couche A/B présentent des taux plus proches de ceux des autres études. Or, les conditions de conservation ont été similaires entre les charbons A/B et G au cours du temps.

- La présence d'une matrice minérale ou organique plus ou moins riche en carbone et non révélée par les tests de traitements préliminaires. Cette hypothèse est possible mais non documentée dans la littérature.

Différenciation des compartiments aubier et duramen

La différenciation des charbons provenant de l'aubier ou du duramen permet d'analyser la différence de taux de carbone sous l'angle de ces deux compartiments du bois (Figure V-139). En effet, lors des expériences de carbonisations expérimentales, des différences de taux de carbone ont été observées entre ces compartiments (Chapitre IV).

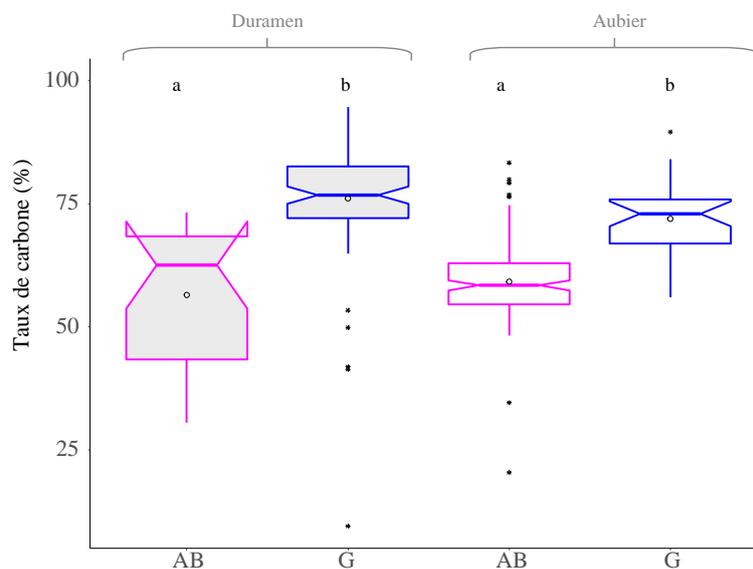


Figure V-139-Taux de carbone des charbons A/B et G en fonction de l'aubier et du duramen

Les distributions des valeurs de taux de carbone sont semblables entre les charbons d'aubier et de duramen d'une même couche. Elles sont cependant différentes lorsque les couches sont comparées entre elles (Dunn test, $p < 0,05$). La différenciation aubier/duramen ne semble donc pas influencer les résultats de taux de carbone des charbons archéologiques. Lors des carbonisations expérimentales (Chapitre IV), deux des trois échantillons présentaient un

aubier moins riche en carbone que le duramen, ce qui tendait à indiquer que l'aubier était impacté différemment par la carbonisation que le duramen. On ne retrouve pas cette caractéristique dans les charbons archéologiques étudiés ici. Les différences de taux de carbone entre aubier et duramen avaient été interprétées comme reflétant peut-être la différence de teneur en eau des deux compartiments. Il est possible, concernant les foyers domestiques, que les bûches aient été entreposées à proximité du foyer avant leur carbonisation, contribuant à leur complet séchage, et donc à une possible teneur en eau équivalente entre l'aubier et le duramen. En effet d'après, les habitats Néolithiques du lac de Chalain possédaient des structures au niveau des foyers domestiques limitant la dispersion d'étincelles et le risque d'incendies qui auraient pu être utilisée pour du séchage (Pétrequin, 1997).

Différenciation du bois initial et du bois final

L'échantillonnage du bois initial et du bois final de chaque cerne permet d'étudier si des différences de taux de carbone existent entre eux (Figure V-140).

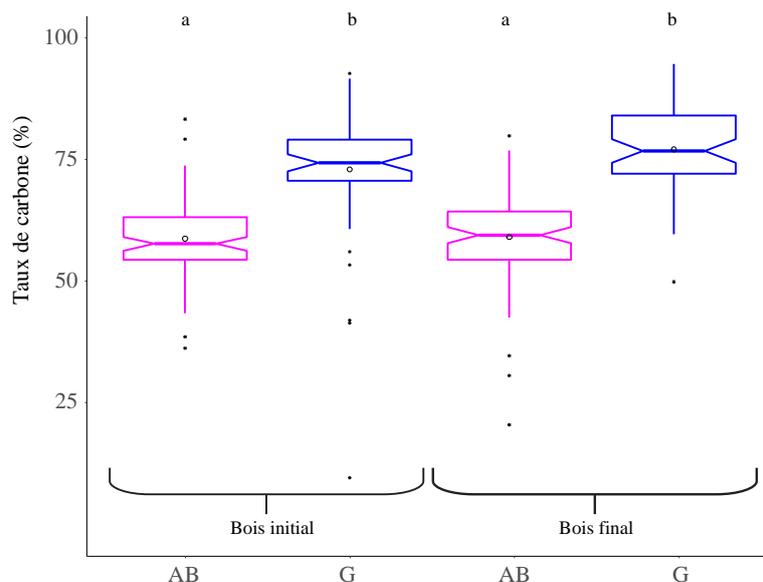


Figure V-140-Taux de carbone des charbons A/B et G en fonction du bois initial et du bois final

Les distributions des valeurs de taux de carbone sont similaires entre le bois initial et le bois final d'une même couche mais différentes entre les deux couches. Cette caractéristique rejoint les études de carbonisations expérimentales réalisées chapitre IV, dans lesquelles aucune différence de gamme de valeurs de taux de carbone entre le bois initial et le bois final n'est apparue.

Différenciation des 4 compartiments

La prise en compte simultanée de ces 4 compartiments (Figure V-141) montre que dans le duramen, les échantillons de bois initial ne présentent pas de différence significative de distribution des valeurs de taux de carbone entre les deux couches. En outre, le taux de carbone du bois initial de l'aubier des charbons G n'est pas significativement différent de celui du bois final dans le duramen des charbons A/B. Dans l'aubier, les différences de distribution des valeurs de taux de carbone sont significatives pour le bois initial et le bois final entre les couches A/B et G. Cette Figure V-141 montre que l'étude du taux de carbone des charbons archéologiques doit se faire en combinaison avec les données dendro-anthracologiques afin de considérer les valeurs de taux de carbone compartiment par compartiment (aubier et duramen d'une part et bois initial et bois final d'autre part).

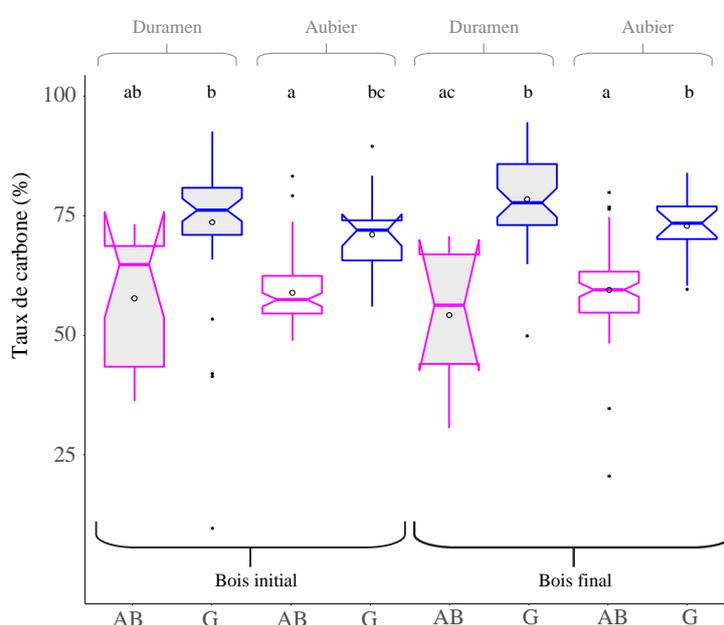


Figure V-141-Taux de carbone des charbons A/B et G en fonction des différents compartiments du bois étudiés

V.2.2.) Etude des relations entre taux de carbone et $\delta^{13}\text{C}$ pour les charbons archéologiques

Les études de Ferrio et al. (2006) et Aguilera et al. (2012) utilisent les teneurs en carbone des charbons archéologiques afin d'évaluer la variation du $\delta^{13}\text{C}$ suite à la carbonisation. Cette évaluation des variations de $\delta^{13}\text{C}$, suite à la carbonisation, permet de discriminer les variations de $\delta^{13}\text{C}$ résultantes des variations climatiques, de celles résultantes de la carbonisation. Lors du Chapitre IV, il a été montré que les variations de taux de carbone et de $\delta^{13}\text{C}$, lors de carbonisations en foyer oxygéné, semblaient être difficilement prédictibles.

L'étude réalisée ici semble en accord avec les conclusions du chapitre IV. Les charbons archéologiques présentent des taux de carbone très différents, des $\delta^{13}\text{C}$ également très différents (*c.f* article), mais, des carbonisations qui d'après l'étude par micro-spectrométrie Raman ne présentent pas de différences significatives.

V.2.2.a.) Etude du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques en fonction de leur taux de carbone

La détermination et la mesure conjointe du $\delta^{13}\text{C}$ et du taux de carbone, permet d'étudier s'il existe un lien entre ces deux variables pour des charbons archéologiques (Figure V-142).

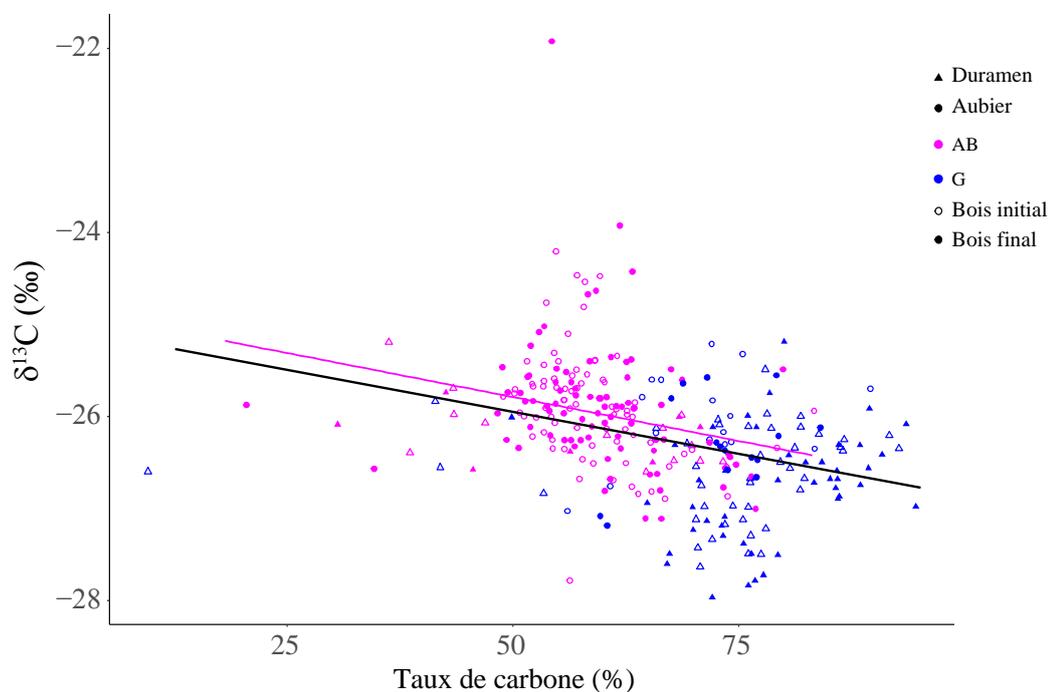


Figure V-142- $\delta^{13}\text{C}$ en fonction du taux de carbone des charbons A/B et G

La prise en compte de l'ensemble des échantillons montre que le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone des échantillons sont significativement corrélés ($Rho = -0,47$ $p < 0,05$). En effet, le taux de carbone

des échantillons G est plus élevé et leur $\delta^{13}\text{C}$ plus bas que ceux A/B. Au sein de A/B ou de G, les deux valeurs sont significativement liées pour A/B, mais pas pour G (Rho= -0.40 $p < 0,05$ et Rho= 0,09 respectivement). Cette caractéristique ne reflète pas ce qui a été observé lors des carbonisations expérimentales. En effet, ces deux variables apparaissent faiblement liées uniquement pour une carbonisation intense avec des taux élevés de carbone dans les échantillons (entre 80 et 90%). Dans les autres cas, aucune relation n'a été établie. Une relation aussi forte entre le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone, n'a été rencontrée expérimentalement que lors de l'étude des variations spatiales d'un même cerne présentant un important contraste de couleur, et, probablement de carbonisation (Figure IV-105 et IV-106). Or, les charbons archéologiques échantillonnés présentaient tous un aspect sombre homogène, que ce soit au sein d'une couche ou entre les deux couches A/B et G. Cet aspect semble être le reflet d'une carbonisation homogène et appuie le fait que les charbons A/B et G soient de carbonisations semblables. Cependant, les processus post-dépositionnels peuvent avoir modifié l'aspect des charbons qui est donc à considérer avec précaution. De ce fait, la forte corrélation entre le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone pour les charbons A/B, ou pour l'ensemble des échantillons (A/B et G confondu), si elle n'est pas le reflet de fortes variations de carbonisations, semble difficilement explicable. Néanmoins, concernant l'ensemble des échantillons, il est possible que ce soit la position des deux nuages de points qui crée la tendance finale.

Les corrélations entre le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone peuvent être observées à l'échelle des différents compartiments du bois étudiés (duramen, aubier, bois initial, bois final) Figure V-143.

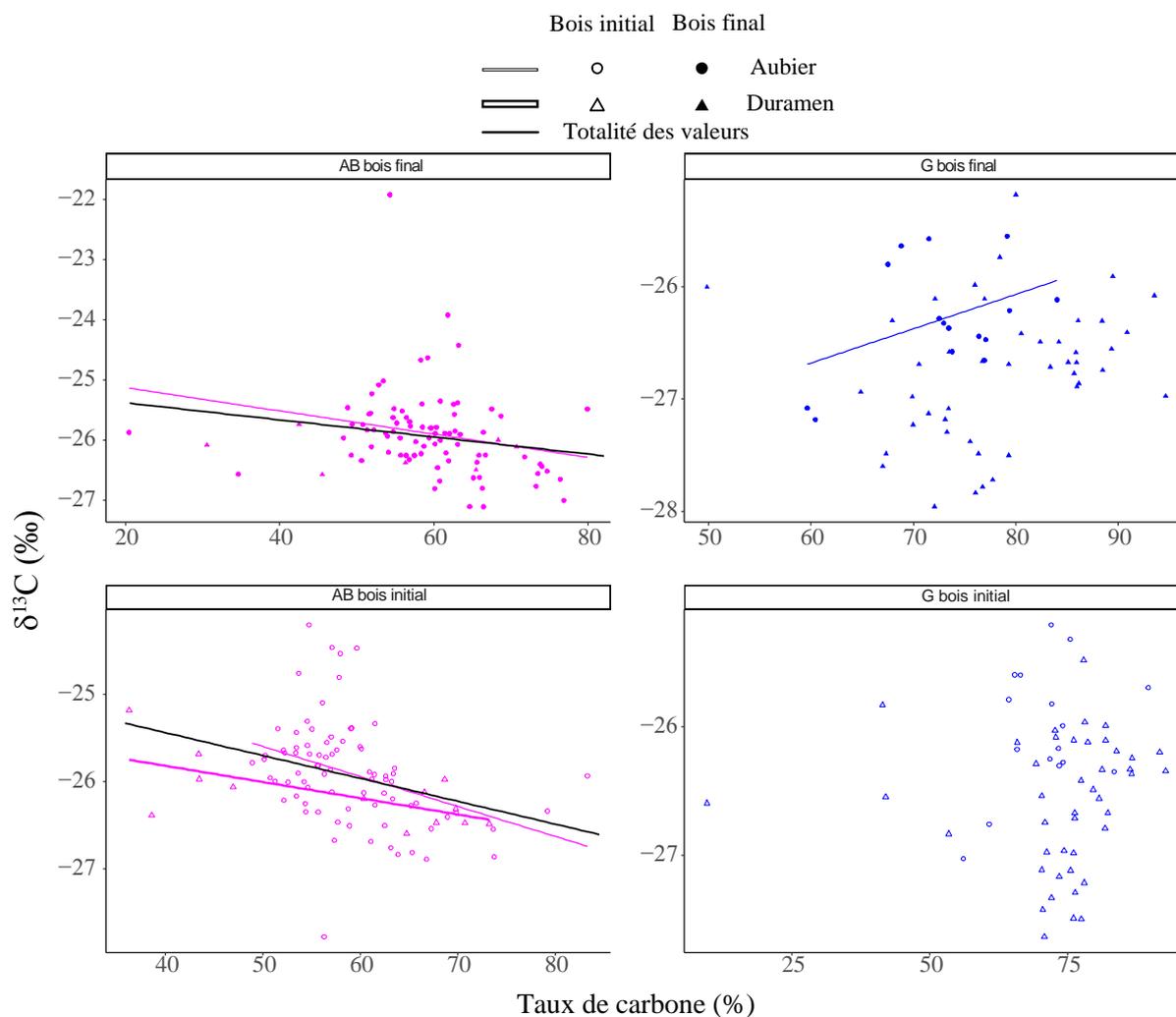


Figure V-143- $\delta^{13}\text{C}$ en fonction du taux de carbone des charbons A/B et G pour l'ensemble des compartiments étudiés

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et de taux de carbone semblent corrélées quel que soit le compartiment pris en compte pour les charbons de la couche A/B ($Rho = -0,46$ et $-0,32$ pour le bois initial et le bois final ($p < 0,05$ pour tous)). La différenciation aubier/duramen permet de montrer que dans l'aubier, le taux de carbone et le $\delta^{13}\text{C}$ du bois initial et du bois final sont significativement corrélés ($Rho = -0,42$ et $-0,35$ avec $p < 0,05$ respectivement). Dans le duramen, seul le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone du bois initial est corrélé significativement ($Rho = -0,61$ $p < 0,05$ pour le bois initial et $-0,14$ pour le bois final). Pour les charbons G, on n'observe pas de corrélation significative entre le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone du bois initial et du bois final ($Rho = 0,05$ et

0,15). La différenciation aubier/duramen montre que seul le $\delta^{13}\text{C}$ du bois final dans l'aubier présente une corrélation significative avec le taux de carbone ($Rho=0,35$ $p<0,05$). Le bois initial dans le duramen et l'aubier présente des corrélations de 0,16 et 0,27. Le bois final présente lui une corrélation de 0,20 dans le duramen.

Il a été montré chapitre IV que même lorsque le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone semblent corrélés, les variations interannuelles de $\delta^{13}\text{C}$ ne sont pas modifiées. Or, ce sont elles qui sont le reflet des variations environnementales. Le $\delta^{13}\text{C}$ des cernes des charbons A/B et G, même s'il présente un lien avec le taux de carbone, est donc vraisemblablement le reflet de variations environnementales. Le fait que les corrélations entre le taux de carbone et le $\delta^{13}\text{C}$ des échantillons carbonisés expérimentalement soient faibles, et que, dans la couche G ces corrélations soient inexistantes, alors que dans la couche A/B elles sont importantes, semble indiquer une certaine variabilité dans leur existence. Il est donc possible que ces corrélations aient été mésestimées lors des études effectuées en four.

Durant la carbonisation du bois, le taux de carbone augmente du fait de la volatilisation des éléments volatils tel que l'hydrogène, l'azote ou l'oxygène. Le $\delta^{13}\text{C}$ lui, diminue, vraisemblablement en première approximation du fait d'une thermodégradabilité plus rapide de la cellulose que de la lignine. Ces deux phénomènes, bien qu'ayant lieu lors d'une carbonisation, ne suivent pas les mêmes processus et n'ont pas forcément lieu en même temps. De ce fait, interpréter les variations de $\delta^{13}\text{C}$, à l'aune de celles du taux de carbone, dans le cadre d'échantillons archéologiques ou carbonisés en foyer ouvert, semble peu pertinent même si elles paraissent parfois co-varier. Il apparait en effet, suite aux carbonisations expérimentales et à l'étude des charbons archéologiques, une grande variabilité dans les variations, conjointes, ou non, du $\delta^{13}\text{C}$ et du taux de carbone, ce qui rend difficile toute prédiction de l'un par rapport à l'autre.

Cette variabilité, qui ne se retrouve pas dans les études réalisées en four à moufle (Turney et al., 2006 ; Ferrio et al., 2006 ; Aguilera et al., 2012), est probablement à mettre en rapport avec la grande variabilité des conditions de carbonisation au sein d'un foyer domestique (Théry-Parisot et al., 2008). En outre, les études reliant le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone ont été faites à des températures souvent inférieures à 600°C, alors que d'après les expériences de carbonisation décrite chapitre IV, les températures au sein d'un foyer domestique sont plus proches de 700 à 800°C (Théry-Parisot et al., 2008). Enfin, à l'approche de 600°C, les variations du taux de carbone en fonction de la température de carbonisation semblent se modifier, ce qui rend, là encore, problématique, l'utilisation conjointe des deux paramètres (Aguilera et al., 2012; Deldicque et al., 2016; Poole et al., 2002; Turney et al., 2006).

Conclusion

- Il semble que le $\delta^{13}\text{C}$ des cernes des charbons archéologiques, couplé à la dendro-anthracologie, puisse être utilisé pour des reconstructions climatiques en région tempérée sur de courtes échelles de temps. En outre, le $\delta^{13}\text{C}$ intra-cerne apparaît probablement utilisable pour étudier les contrastes saisonniers avec des contrastes vraisemblablement supérieurs dans la couche archéologique G par rapport à A/B. Il semblerait intéressant d'effectuer une étude similaire sur d'autres sites archéologiques et sur d'autres espèces d'arbre afin de corroborer les résultats précités.

- Les charbons archéologiques A/B et G présentent des taux de carbone différents mais la significativité statistique de ces différences varie en fonction des compartiments du bois (aubier ; duramen ; bois initial ; bois final) pris en compte. Ces différences de taux de carbone ne sont pas dues à une contamination par une matrice organique, ou, minérale de type carbonates, et ne reflètent pas non plus des carbonisations d'intensité différentes. Ici, il semble important d'effectuer d'autres mesures du taux de carbone et du rapport H_d/H_g sur des charbons provenant par exemple de fours artisanaux, de forges ou de foyers domestiques. Ceci afin d'étudier si les rapports H_d/H_G fluctuent en fonction de l'activité humaine ayant produit les charbons (par exemple activité de forge demandant des températures plus élevées que la cuisson alimentaires) et observer les variations de teneur en carbone de ces mêmes charbons.

- L'étude des relations entre le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone des charbons archéologiques montre des relations significatives dans le cadre des charbons A/B et de l'ensemble des échantillons. Ces relations sont cependant difficilement explicables dans le cadre d'échantillons ayant vraisemblablement subi des carbonisations semblables et homogènes. Il apparaît cependant probable que la grande variabilité des conditions de carbonisation régnant dans un foyer domestique participe à l'émergence de ces variations conjointes, ainsi qu'à leur variabilité, sans que les mécanismes sous-jacents n'aient été, ici, pleinement élucidés. L'existence, ou non de ces relations entre le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone est à appréhender de façon plus complète. Pour ce faire, il semblerait utile d'étudier ces relations, à la lumière des informations données par la dendro-anthracologie (type de bois, type de compartiment du bois), dans des charbons ayant subi des carbonisations connues et très diverses. Ceci, afin d'essayer de délimiter le cadre d'apparition et de variation de ces relations, si elles sont fonction de différences, faibles ou importantes, de carbonisation.

- L'étude des variations climatiques à partir du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons de Chalain station 4 montre un climat plus froid et humide et plus contrasté dans la couche G que dans la couche A/B (Magny, 1993a, 2003 et 2009 ; Baton et al., 2017). Or, l'étude dendro-anthracologique menée sur les charbons a montré l'utilisation d'arbre de plus gros diamètre dans G que dans A/B (Dufraisse, 2002). Cette différence peut être doublement interprétée, (i) en termes de

facilité d'utilisation, puisque le village a été construit au niveau de la couche G, les habitants ont pu utiliser du bois de chute issu des charpentes comme bois pour les foyers domestiques, (ii) en terme de climat, où les habitants privilégiaient les bûches de gros diamètre permettant une combustion plus lente et durable sous un climat froid, humide et contrasté. Enfin, l'étude anthracologique à montrée entre les couches G et A/B une ouverture progressive du milieu (Dufraisse, 2002). Cette ouverture est accompagnée par un climat de plus en plus chaud et sec pouvant indiquer que cette amélioration climatique à permit une exploitation de plus en plus importante du couvert forestier.

Vers un guide d'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ en dendro-anthracologie

Il a été montré à travers les précédents chapitres que l'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ de bois carbonisé à des fins de reconstruction climatique impose quelques précautions. Les travaux de Szpak et al. (2017) ont déjà permis de synthétiser la méthodologie concernant la mesure des rapports des isotopes stables sur du matériel archéologique. Sans aller aussi loin, il semble important de proposer un guide d'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques pour des reconstructions paléo-climatiques.

Etape n°1 : Echantillonnage des charbons archéologiques sur le site d'étude.

L'échantillonnage des charbons archéologiques au sein du site doit se faire suivant la même méthode que celle appliquée à l'anthracologie (lors de l'étude des paléo-environnements) car cela permet de coupler études environnementale, climatique, et sociétale. La fonction des bois dont sont issus les charbons doit être connue ainsi que la durée d'activité afin de ne pas prélever de charbon issu d'une activité temporaire et peut être aléatoire. Les charbons doivent provenir de foyers domestiques afin d'être issus de feux semblables. Ils doivent avoir été prélevés de façon disséminée, afin d'intégrer un ensemble de carbonisations et pas seulement la dernière. Enfin, s'il y a des niveaux d'incendies présents au sein de la stratigraphie, une attention particulière doit être appliquée à ne pas mélanger les charbons pouvant provenir de la charpente ou du mobilier incendié avec ceux provenant des foyers. En effet, les carbonisations lors d'incendies et celles des foyers domestiques ne sont pas identiques et risqueraient d'entraîner des biais d'interprétation.

La manipulation des charbons doit se faire avec des gants si possibles en Nitrile afin de ne pas les contaminer avec du carbone exogène. Leur lavage doit être effectué à l'eau distillée afin de les débarrasser du sédiment encaissant sans risquer de les polluer. Le séchage peut avoir lieu en étuve sans que la température ne dépasse 40°C afin de ne pas dégrader la matière organique ce qui risquerait de biaiser les mesures de taux de carbone et de $\delta^{13}\text{C}$.

Une fois prélevés, lavés et séchés, les charbons peuvent être entreposés dans des récipients en verre, chacun indépendamment, ou, ensemble mais chaque charbon doit à ce moment être enveloppé dans une feuille d'aluminium. Ces précautions sont indispensables, pour que les charbons n'absorbent pas de poussière, qu'ils ne s'entre-contaminent pas et enfin qu'aucun dépôt de plastique, riche en carbone, ne s'y accroche. Le stockage doit se faire au sec autant que possible pour éviter le développement de micro-organismes. Les manipulations ultérieures doivent toujours se faire munies de gants en Nitrile.

La taille des charbons échantillonnés influence les questions qui peuvent être abordées. Si les charbons sont de taille millimétrique, alors une analyse dendro-anthracologique (taille limite

de 4 mm) et un prélèvement cerne à cerne est difficilement envisageable. S'ils sont de taille centimétrique avec une dizaine de cernes consécutifs, une analyse dendro-anthracologique poussée et un échantillonnage cerne à cerne sont possible.

Enfin, les comparaisons de $\delta^{13}\text{C}$ ne peuvent se faire qu'entre des charbons provenant de la même espèce d'arbre ou d'espèces très proches tel que le groupe *Quercus* sp. En effet, il a été montré chapitre IV que la variabilité circonférentielle de $\delta^{13}\text{C}$ du bois au sein d'un seul individu pouvait aller jusqu'à 1,4‰. L'impact de cette variabilité sur les reconstructions climatique est annulé, d'une part par le fait de prendre plusieurs charbons et d'autre part par le fait qu'elle a tendance à se compenser d'une année à l'autre, ce qui fait que sur plusieurs cernes sa moyenne est nulle. Il existe ensuite une variabilité de $\delta^{13}\text{C}$ interindividuelle, synthétisée par Leavitt (2010), comprise entre 1,5 et 2‰ (Raffalli-Delercé et al., 2004). De même, cette variabilité est annulée lors des reconstructions climatiques sur le $\delta^{13}\text{C}$ des charbons de bois issus de foyers archéologique par la prise en compte de plusieurs charbons. Enfin, il existe une importante variabilité de $\delta^{13}\text{C}$ pouvant aller jusqu'à 3‰ entre différentes espèces d'arbres qui, elle, risque d'interférer avec les variations de $\delta^{13}\text{C}$ dues au climat si elle n'est pas prise en compte (Leavitt, 2010).

Etape n°2 : Mesures dendro-anthracologiques.

Des mesures dendro-anthracologiques doivent être menées telle que la mesure des largeurs de cernes, de bois final, de bois initial, la détermination de l'aubier et du duramen, la détermination de la texture ainsi que l'estimation de l'âge des arbres dans le cas où la période de changement climatique est courte. Ces mesures sont en effet indispensables pour les interprétations des différences de $\delta^{13}\text{C}$ observées. En effet il a été montré chapitre IV et V que le $\delta^{13}\text{C}$ des charbons, qu'ils soient expérimentaux ou issus de foyers domestiques et retrouvés en contexte archéologique, présente des différences entre l'aubier et le duramen et entre le bois initial et le bois final quand il est étudié chronologiquement. Il est donc indispensable de discriminer les différences provenant de la variabilité entre les compartiments du bois, de celles provenant des variations climatiques. Ces mesures dendro-anthracologiques sont basées sur l'anatomie des charbons et elles doivent donc être conduites avant tout prélèvement cerne à cerne, car ils détruisent l'aspect externe des charbons.

Etape n°3 : Tests préliminaires de traitement.

Il est important de s'assurer qu'aucun carbone exogène ne vient biaiser le signal $\delta^{13}\text{C}$ par des tests de traitement HCl pour le carbone minéral et NaOH pour le carbone organique, basés sur le protocole de DeNiro et Hastorf (1985) ; Vaiglova et al. (2014). Avant la mise en

œuvre de ces protocoles, une estimation de la présence de carbonate sur les charbons peut être effectuée par IRTF comme il a été montré ci-dessus (Vaiglova et al., 2014).

Ces protocoles ont tous pour base l'utilisation du HCl et du NaOH mais varient dans les quantités, les durées et l'ordre d'utilisation et ont été synthétisés par Vaiglova et al. (2014) Figure V 144.

Table 1. Pre-treatment methods employed in the past to remove contamination from charred plant material prior to stable carbon and nitrogen isotope analysis. For comparison, the technique used at the Oxford Radiocarbon Accelerator Unit to clean non-woody plant material is also included		
Reference	Treatment description	Comment
DeNiro and Hastorf ^[29]	(1) 6 M HCl (aq.) for 24 h; (2) 1 M NaOH (aq.) for 24 h; (3) 6 M HCl (aq.) for 10 min; (4) shaking samples in 2 M KCl (aq.) for 60 min; (5) 5 M HF – 1 M HCl (aq.) for 24 h; all steps were carried out at room temperature and followed by rinsing in water	Adapted from Silva and Bremner; ^[38] Bremner and Keeney; ^[39] Stevenson ^[40]
Araus and Buxó ^[41] Aguilera et al. ^[34] Lightfoot and Stevens; ^[7] Ferrio et al. ^[42,43] Fiorentino et al. ^[44] Brock et al. ^[12]	H ₂ O ₂ (aq.), and "where necessary, acid treatment" 6 M HCl (aq.) at room temperature for 24 h; as many rinses in distilled water as it took to neutralize sample	No source cited Adapted from DeNiro and Hastorf ^[29]
Kanstrup et al. ^[9]	(1) 1 M HCl (aq.) for 20 min (or until effervescence has stopped); (2) 0.2 M NaOH (aq.) for 20 min; (3) 1 M HCl (aq.) for 60 min; (4) 2.5% NaO ₂ Cl (aq.) up to 30 min; all steps were carried out at room temperature to 80°C	Protocol used in radiocarbon dating laboratory
Fraser et al. ^[30]	(1) 1 M HCl (aq.) for 1 h; (2) 1 M NaOH (aq.) for 3 h (+additional hour for very dark samples); (3) 1 M HCl (aq.) for 16 h; first two steps were carried out at 80°C, last step at room temperature; samples were rinsed three times in distilled water only at the end	Adapted from Philippsen et al. ^[45] carried out on food crusts; Kristiansen et al. ^[46] carried out on soil organic matter; and Olsson ^[47]
Styring et al. ^[3]	(1) 0.5 M HCl (aq.) for 30–60 min (or until effervescence has stopped); (2) 0.1 M NaOH (aq.) for 60 min; (3) 0.5 M HCl (aq.) for 25 min; the acid steps were followed by three rinses in Milli-U water; the base step was followed by as many rinses as it took to remove all brown material from solution; procedure was carried out at 70°C	No source cited; adopted by Bogaard et al. ^[11] Wallace et al. ^[48] Vaiglova et al. ^[10]
Fiorentino et al. ^[50]	(1) 0.1 M HCl (aq.) for 40 min; (2) 0.1 M NaOH (aq.); (3) 0.1 M HCl (aq.); procedure was carried out at 80°C and samples were washed to neutrality	Goh ^[49]
Heaton et al. ^[31] Masi et al. ^[32]	(1) 1 M HCl (aq.) for 10 h at room temperature; (2) 1 M NaOH (aq.) at 60°C (time unspecified); (3) 1 M HCl (aq.) for 10 h at room temperature	Adapted from D'Elia et al. ^[51] and Quarta et al. ^[52]
	No pre-treatment	

Figure V-144- Tableau de synthèse des différents types de traitements préliminaires possibles (Vaiglova et al., 2014)

Pour la mise en œuvre de ces tests préliminaires, il semble opportun de considérer un ensemble d'échantillons et de mesurer si les traitements ont un effet significatif ou non sur le $\delta^{13}\text{C}$ (Baton et al., 2017). Si les traitements ont un effet significatif, alors, il apparaît nécessaire de traiter l'ensemble des charbons avant leur analyse. D'après la synthèse et les tests conduits par Vaiglova et al. (2014), il apparaît qu'un bain d'une durée de 30 min dans une solution à 0,5M d'HCl chauffée à 80°C soit suffisante dans le cadre d'une faible contamination et permette de ne pas altérer les charbons testés. Cependant, le doute subsiste quant au biais de mesure provoqué par la présence éventuelle d'éléments organiques adsorbé sur les charbons, une étude de l'effet d'un traitement préliminaire à l'aide d'une solution à 1M de NaOH sur le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone des charbons me semble également nécessaire (Baton et al., 2017).

Ces tests préliminaires sont appliqués sur les charbons entiers car une fois échantillonnés cerne à cerne, leur mise en œuvre apparaît très compliquée par la petitesse et le caractère pulvérulent des prélèvements.

Etapes n°4 : Evaluation de l'intensité de la carbonisation.

Les interprétations paléoclimatiques réalisées à l'aide du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques se basent sur les variations de ce $\delta^{13}\text{C}$ dans le temps. Il a cependant été montré que ce $\delta^{13}\text{C}$ pouvait varier au cours de la carbonisation. Il est donc nécessaire de comparer des charbons ayant subi une carbonisation semblable afin de pouvoir interpréter les variations de $\delta^{13}\text{C}$ en termes de paléoclimat et non d'intensité de carbonisation.

Pour ce faire, plusieurs méthodes existent :

- La mesure du taux de carbone des échantillons qui est utilisée pour montrer qu'ils ont subi une faible carbonisation n'ayant pas entraîné de variation de $\delta^{13}\text{C}$ (Ferrio et al., 2006; Aguilera et al., 2012). Les expérimentations menées lors de cette thèse ont cependant montré que certaines limites intrinsèques à cette méthode la rendaient inadaptée.
- Le calcul du rapport H_d/H_g à l'aide de la microspectrométrie Raman (Rouzaud et al., 2015 ; Deldicque et al., 2016). Cette méthode a l'avantage de ne pas être destructrice pour l'échantillon et d'être indépendante du taux de carbone. Elle présente cependant certaines limites. D'une part, le temps de carbonisation (entre 1h et 12h) influence les variations du rapport H_d/H_g en fonction de la température ; si la courbe est identique, elle subit malgré tout un décalage (Deldicque et al., 2016). D'autre part, Les expériences menées sur les variations du rapport H_d/H_g en fonction de la température l'ont été sur du peuplier et du pin, des bois tendres différents du bois de chêne. Il n'a cependant pas été montré de différences significatives entre les courbes de peuplier et de pin (Deldicque et al., 2016).
- La mesure de la réflectance, notamment développée sur les charbons par les études de Correia et al. (1974) ; McParland et al. (2009) et Ascough et al. (2010). La réflectance est mesurée sur les charbons à l'aide d'une lumière monochromatique (546nm) et sa valeur augmente avec l'aromaticité du charbon qui est fonction de la température de carbonisation (Scott, 2010 ; Cohen-Ofri et al., 2006).
- D'après les travaux de Kim et Hanna (2006), il semble que les cristaux d'oxalate contenus dans certains bois, et notamment le chêne (Serdar and Demiray, 2012), se dégradent progressivement avec la température ce qui pourrait servir comme marqueur de carbonisation.

Etapes n°5 : analyse cerne à cerne et intra-cerne ?

Suivant les possibilités techniques, le $\delta^{13}\text{C}$ peut être déterminé cerne à cerne avec différenciation du bois initial et du bois final, ou, à partir d'un charbon réduit en poudre, ou sur un ensemble de charbons broyés, ce qui ne permettra pas de répondre aux mêmes questions.

Pour analyser un changement climatique, même sur de courtes périodes de temps, il semble qu'une détermination du $\delta^{13}\text{C}$ d'un groupe de charbons suffise. Si une précision plus grande est nécessaire, et que des changements de saisonnalité sont susceptibles d'avoir eu lieu, une approche cerne à cerne et saisonnière est préférable. De par la petitesse des cernes, un soin particulier doit être apporté à cette étape. L'idéal est de disposer d'une mini fraiseuse de type Dremel muni de plusieurs types de fraises. La fraise principale doit être suffisamment fine (diamètre < 0,5 mm si possible) pour ne pas risquer d'endommager lors du fraisage les cernes consécutifs au cerne fraisé. Elle peut être soit en diamant soit, en carbure de tungstène mais doit présenter des motifs suffisamment grossiers pour ne pas être bouchés par la poudre de charbon et perdre son caractère abrasif, et suffisamment fin pour assurer une maîtrise optimale du fraisage. Une fraise présentant les motifs d'un foret à métaux me semble être un bon compromis. Lors du fraisage une importante quantité de poussières de charbon s'échappe et se dépose sur le pourtour du charbon. Il est très important de récolter cette poussière de manière à ne pas contaminer les cernes suivants. Pour ce faire, à la fin du fraisage d'un cerne ou d'une sous partie de cerne, si la saisonnalité doit être prise en compte, il est important de rassembler la poudre issue du fraisage, soit dans une petite capsule directement (le plastique est proscrit mais elle peut être en verre, en étain ou en aluminium), soit sur un carré d'aluminium qui sera ensuite refermé pour maintenir l'échantillon à l'abri de la poussière. Après avoir mis de côté l'échantillon, la poussière issue du fraisage et qui s'est déposée sur l'ensemble du charbon doit être retirée à l'aide d'un jet d'air sec. La fraise doit être nettoyée d'abord à l'éthanol (1 à 3x suivant l'état d'encrassement de la fraise), puis à l'eau distillée, et enfin séchée, l'idéal étant de disposer pour l'éthanol d'un bain à ultrasons (1 à 2 min suffisent). Ces fraisages peuvent se faire sous loupe binoculaire munie de plusieurs éclairages puissants afin de bien délimiter les limites de cernes.

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

Depuis le développement de l'anthracologie, dans les années 40, l'étude des charbons issus de foyers domestiques et retrouvés en contexte archéologique, permet de mieux comprendre les variations des couverts forestiers passés. Le développement de la dendro-anthracologie, à la fin du siècle dernier, a permis de rattacher ces variations de boisement au cours du temps aux sociétés protohistoriques qui les exploitaient. De nos jours, les études du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques permettent d'ajouter une troisième composante : celle des variations climatiques ayant eu lieu durant les périodes d'exploitation des boisements. La dendroanthracologie isotopique, par l'étude conjointes des trois composantes que sont les variations du couvert forestier, les différentes pratiques sylvicoles, et enfin, les variations du climat, propose une vue intégrative de ces trois paramètres. Cette étude conjointe des trois composantes a été faite dans l'optique de mieux comprendre les sociétés proto-historiques et leurs interactions avec leur environnement face à diverses variations du climat. Cette thèse explore dans ce but plusieurs axes :

- Les variations de croissance radiale des chênes caducifoliés et du $\delta^{13}\text{C}$ de leurs cernes en réponse aux variations annuelles et saisonnières du climat. Cette étude menée sur un arbre témoin est apparue nécessaire pour l'interprétation de ces mêmes variations mesurées sur les charbons archéologiques. L'aspect saisonnier, à savoir les variations du $\delta^{13}\text{C}$ entre le bois initial formé au printemps et le bois final formé en été, semble prometteur par les possibilités de reconstruction des contrastes saisonniers qu'il augure. Il est, en effet, apparu que le contraste saisonnier entre la période de formation du bois initial et celle du bois final tendait à diminuer à cause de l'augmentation des précipitations du mois de mai. Ces mesures ont, en outre, permis une comparaison succincte entre les variations dendrologiques et les variations de $\delta^{13}\text{C}$, et conforté la complémentarité de ces deux paramètres lors de l'étude de la réponse des arbres aux modifications de leur environnement. L'étude de la variabilité du $\delta^{13}\text{C}$ au sein de deux chemins de mesures opposés, entre différents compartiments du bois tels que l'aubier et le duramen, d'une part, et le bois initial et le bois final, d'autre part, montre que la variabilité circonférentielle est très faible. Ceci permet de considérer que pour la mesure du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques, l'orientation des charbons dans la buche (Nord, Sud, Est ou Ouest) n'a pas d'importance.

- Les carbonisations réalisées dans un cadre plus représentatif des foyers domestiques que ce qui avait été fait auparavant, ainsi que l'étude de leurs effets sur le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone du bois ont permis plusieurs avancées. Le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone varient suite à la carbonisation ce qui rejoint les précédentes études. Les expériences de carbonisation indiquent que la température d'un foyer domestique dépasse les 600°C. A ces températures, et dans les conditions d'un foyer, les variations de $\delta^{13}\text{C}$ et de taux de carbone sont cependant loin d'être aussi prédictibles que le laissent penser les précédents résultats. Les résultats, obtenus dans le cadre de cette thèse, montrent qu'il apparaît pour le moment impossible, que ce soit avec le taux de carbone ou le $\delta^{13}\text{C}$ mesuré sur les échantillons, de remonter à une température précise de carbonisation. En outre, il apparaît également impossible de remonter aux valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ en prenant pour base les mesures de taux de carbone des échantillons, de par la trop grande variabilité intrinsèque aux échantillons de ces deux paramètres. Le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone ne répondent pas de la même façon à une carbonisation du bois en foyer oxygéné. L'effet de la carbonisation est similaire sur le bois initial et le bois final mais différents entre le duramen et l'aubier. La prise en compte des différents compartiments du bois que sont le duramen et l'aubier apparaît donc nécessaire lors de l'étude du $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques. Cependant, la carbonisation conserve les variations interannuelles et saisonnières du $\delta^{13}\text{C}$ du bois, permettant ainsi son utilisation pour étudier les variations climatiques.
- Le test de l'utilisation des variations interannuelles et saisonnières du $\delta^{13}\text{C}$ mesurées sur des charbons archéologiques, en climat semi-continental, issus de foyers domestiques sur le site de la station 4 du lac de Chalain et couplée à des mesures dendro-anthracologiques, montre plusieurs résultats intéressants. Les variations interannuelles de $\delta^{13}\text{C}$ n'apportent, à ce stade, pas d'informations probablement à cause de la petitesse des chronologies disponibles n'excédant que rarement la dizaine de cernes. La prise en compte de l'ensemble des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$, séparées de leurs caractéristiques chronologiques, indique des valeurs plus élevées pour les arbres s'étant développés sous un climat plus froid et humide que pour les arbres ayant été soumis à des étés plus secs et plus chauds. Ceci montre que, même dans le cadre de périodes de temps très courtes (environ 40 ans) et d'un climat peu contrasté, la mesure des différences de $\delta^{13}\text{C}$ des charbons permet des reconstructions climatiques. L'étude des contrastes saisonniers a, en outre, permis de préciser les reconstructions climatiques en montrant que durant une phase au climat dégradé, avec plus de précipitations et des températures moindres, les contrastes saisonniers étaient probablement plus

importants. Le couplage dendro-anthracologie et $\delta^{13}\text{C}$ a montré qu'il existait des différences significatives de $\delta^{13}\text{C}$ entre l'aubier et le duramen et entre le bois initial et le bois final. Ces différences font que la prise en compte des compartiments du bois est nécessaire lors de l'étude des variations de $\delta^{13}\text{C}$ au cours du temps, afin de discriminer celles dues au climat de celles dues aux différences de compartiments. En outre, ces mesures dendro-anthracologiques et isotopiques laissent entrevoir de nouvelles possibilités dans la compréhension des interactions entre les pratiques sylvicoles et les variations climatiques. Il apparaît en effet possible que la présence de bûches de gros diamètre utilisées lors de la phase au climat plus froid et humide et au contraste saisonnier plus fort soit le reflet d'une volonté d'avoir des foyers se consumant plus longtemps ce qui réduit la fréquence des sorties pour les renouveler. Enfin, les mesures du taux de carbone montrent qu'il n'est pas nécessairement lié au $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques et que des différences de valeurs entre charbons ne sont pas strictement significatives de différences d'intensité de carbonisation.

En résumé, les travaux effectués dans le cadre de ce doctorat rendent compte de l'importance de coupler différents paramètres afin d'améliorer les reconstructions environnementales et la compréhension des interactions homme-environnements passées. Ces études se sont concentrées sur le chêne caducifolié, fréquent dans le registre anthracologique français et présentant des cernes dont le bois initial et le bois final sont aisément distinguables. Cette essence n'est cependant pas la seule présente sous forme de restes anthracologiques dans les sites archéologiques. Une meilleure caractérisation des possibilités de reconstruction climatique, à partir des variations interannuelles et saisonnières du $\delta^{13}\text{C}$ de chaque essence dominante serait un axe de travail intéressant. Cela pourrait permettre d'effectuer un classement des essences les plus à même de fournir la plus grande précision en fonction de telle ou telle zone géographique et/ou climatique considérée. Les effets de la carbonisation, ici seulement observés sur le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone en foyer oxygéné, manquent en outre d'une compréhension plus fine, notamment au niveau moléculaire, des variabilités observées. Ceci pourrait permettre une meilleure compréhension des variations de $\delta^{13}\text{C}$ et de taux de carbone lors de la carbonisation du bois.

Bibliographie

- A. Hobbie, E., Werner, R.A., 2004. Intramolecular, compound-specific, and bulk carbon isotope patterns in C₃ and C₄ plants: a review and synthesis. *New Phytologist* 161, 371–385. doi:10.1111/j.1469-8137.2004.00970.x
- Aguilera, M., Espinar, C., Ferrio, J.P., Pérez, G., Voltas, J., 2009. A map of autumn precipitation for the third millennium BP in the Eastern Iberian Peninsula from charcoal carbon isotopes. *Journal of Geochemical Exploration, Isoscapes: Isotope mapping and its applications* 102, 157–165. doi:10.1016/j.gexplo.2008.11.019
- Aguilera, M., Ferrio, J.P., Pérez, G., Araus, J.L., Voltas, J., 2012. Holocene changes in precipitation seasonality in the western Mediterranean Basin: a multi-species approach using $\delta^{13}\text{C}$ of archaeobotanical remains. *J. Quaternary Sci.* 27, 192–202. doi:10.1002/jqs.1533
- Alexis, M.A., Rumpel, C., Knicker, H., Leifeld, J., Rasse, D., Péchot, N., Bardoux, G., Mariotti, A., 2010. Thermal alteration of organic matter during a shrubland fire: A field study. *Organic Geochemistry* 41, 690–697. doi:10.1016/j.orggeochem.2010.03.003
- Aloni, R., 1987. Differentiation of vascular tissues. *Annual review of plant physiology* 38, 179–204.
- Aloni, R., Zimmermann, M.H., 1983. The control of vessel size and density along the plant axis: a new hypothesis. *Differentiation* 24, 203–208.
- Anderson, W., Bernasconi, S., McKenzie, J., Sauer, M., 1998. Oxygen and carbon isotopic record of climatic variability in tree ring cellulose (*Picea abies*): An example from central Switzerland (1913–1995). *Journal of Geophysical Research* 103, 31–625.
- Andersson-Gunnerås, S., Mellerowicz, E.J., Love, J., Segerman, B., Ohmiya, Y., Coutinho, P.M., Nilsson, P., Henrissat, B., Moritz, T., Sundberg, B., 2006. Biosynthesis of cellulose-enriched tension wood in *Populus*: global analysis of transcripts and metabolites identifies biochemical and developmental regulators in secondary wall biosynthesis. *The Plant Journal* 45, 144–165.
- Andreu, L., Planells, O., Gutiérrez, E., Helle, G., Schleser, G.H., 2008. Climatic significance of tree-ring width and $\delta^{13}\text{C}$ in a Spanish pine forest network. *Tellus B* 60, 771–781. doi:10.1111/j.1600-0889.2008.00370.x
- Aphalo, P., Jarvis, P., 1991. Do stomata respond to relative humidity? *Plant, Cell & Environment* 14, 127–132.
- Ascough, P.L., Bird, M.I., Wormald, P., Snape, C.E., Apperley, D., 2008. Influence of production variables and starting material on charcoal stable isotopic and molecular characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 6090–6102. doi:10.1016/j.gca.2008.10.009
- Asouti, E., Austin, P., 2005. Reconstructing Woodland Vegetation and its Exploitation by Past Societies, based on the Analysis and Interpretation of Archaeological Wood Charcoal Macro-Remains. *Environmental Archaeology* 10, 1–18. doi:10.1179/env.2005.10.1.1
- Badeck, F.-W., Tcherkez, G., Nogués, S., Piel, C., Ghashghaie, J., 2005. Post-photosynthetic fractionation of stable carbon isotopes between plant organs—a widespread phenomenon. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 19, 1381–1391. doi:10.1002/rcm.1912
- Bakour, R., 2003. Influence de l'espèce et de la provenance des chênes français sur la structure anatomique et les propriétés physiques des merrains.
- Baldwin, I.T., 2010. Plant volatiles. *Current Biology* 20, R392–R397.
- Ballentine, D.C., Macko, S.A., Turekian, V.C., 1998. Variability of stable carbon isotopic compositions in individual fatty acids from combustion of C₄ and C₃ plants:

- implications for biomass burning. *Chemical Geology* 152, 151–161. doi:10.1016/S0009-2541(98)00103-X
- Bamber, R.K., 1976. Heartwood, its function and formation. *Wood Sci. Technol.* 10, 1–8. doi:10.1007/BF00376379
- Barbaroux, C., Bréda, N., 2002. Contrasting distribution and seasonal dynamics of carbohydrate reserves in stem wood of adult ring-porous sessile oak and diffuse-porous beech trees. *Tree Physiol* 22, 1201–1210. doi:10.1093/treephys/22.17.1201
- Bathellier, C., Badeck, F.-W., Couzi, P., Harscoët, S., Mauve, C., Ghashghaie, J., 2008. Divergence in $\delta^{13}\text{C}$ of dark respired CO_2 and bulk organic matter occurs during the transition between heterotrophy and autotrophy in *Phaseolus vulgaris* plants. *New Phytologist* 177, 406–418. doi:10.1111/j.1469-8137.2007.02246.x
- Bazile-Robert, E., 1979. Flore et végétation du sud de la France pendant la dernière glaciation d’après l’analyse anthracologique.
- Bentum, A., Côté, W., Day, A., Timell, T., 1969. Distribution of lignin in normal and tension wood. *Wood science and technology* 3, 218–231.
- Bergström, B., 2003. Chemical and structural changes during heartwood formation in *Pinus sylvestris*. *Forestry (Lond)* 76, 45–53. doi:10.1093/forestry/76.1.45
- Bernard, V., Renaudin, S., Marguerie, D., 2006. Evidence of trimmed oaks (*Quercus* sp.) in north western France during the early Middle Ages (9th–11th centuries AD). Charcoal analysis: new analytical tools and methods for archaeology. *BAR Int Ser* 1483, 103–108.
- Beuning, K.R.M., Scott, J.E., 2002. Effects of charring on the carbon isotopic composition of grass (Poaceae) epidermis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, Reconstruction and Modeling of grass-dominated ecosystems* 177, 169–181. doi:10.1016/S0031-0182(01)00358-3
- Bird, M.I., Ascough, P.L., 2012. Isotopes in pyrogenic carbon: A review. *Organic Geochemistry, Organic Isotopes in Soil* 42, 1529–1539. doi:10.1016/j.orggeochem.2010.09.005
- Bocherens, H., Mariotti, A., 1998. Carbon stable isotope analysis of fossil plants. *Fossil plants and spores: Modern techniques* (eds) Jones TP and Rowe NP, Geol. Soc. Spec. Publ. London 80–100.
- Bogaard, A., 2004. Neolithic farming in central Europe: an archaeobotanical study of crop husbandry practices. Routledge.
- Bollhöner, B., Prestele, J., Tuominen, H., 2012. Xylem cell death: emerging understanding of regulation and function. *J Exp Bot* 63, 1081–1094. doi:10.1093/jxb/err438
- Bonan, G.B., 2008. Forests and Climate Change: Forcings, Feedbacks, and the Climate Benefits of Forests. *Science* 320, 1444–1449. doi:10.1126/science.1155121
- Bontemps, J.-D., 2006. Evolution de la productivité des peuplements réguliers et monospécifiques de hêtre (*Fagus sylvatica* L.) et de chêne sessile (*Quercus petraea* Liebl.) dans la moitié Nord de la France au cours du XXe siècle.
- Bontemps, J.-D., Esper, J., 2011. Statistical modelling and RCS detrending methods provide similar estimates of long-term trend in radial growth of common beech in north-eastern France. *Dendrochronologia* 29, 99–107. doi:10.1016/j.dendro.2010.09.002
- Bowling, D.R., Pataki, D.E., Randerson, J.T., 2008. Carbon isotopes in terrestrial ecosystem pools and CO_2 fluxes. *New Phytologist* 178, 24–40. doi:10.1111/j.1469-8137.2007.02342.x
- Braadbaart, F., Poole, I., 2008. Morphological, chemical and physical changes during charcoalification of wood and its relevance to archaeological contexts. *Journal of Archaeological Science* 35, 2434–2445. doi:10.1016/j.jas.2008.03.016

- Brebu, M., Vasile, C., 2010. Thermal degradation of lignin—a review. *Cellulose Chemistry & Technology* 44, 353.
- Bréda, N., Huc, R., Granier, A., Dreyer, E., 2006. Temperate forest trees and stands under severe drought: a review of ecophysiological responses, adaptation processes and long-term consequences. *Ann. For. Sci.* 63, 625–644. doi:10.1051/forest:2006042
- Bréda, N. (INRA (France) U. 0947 U. d'Écophysiologie forestière), Peiffer, M. (INRA (France) U. 0947 U. d'Écophysiologie forestière), Dupouey, J.L. (INRA (France) U. 0947 U. d'Écophysiologie forestière), Gérémia, F. (INRA (France) U. 0947 U. d'Écophysiologie forestière), Schipfer, R. ((France)), Kieffer, C. ((France)), 1999. Le rôle clé des déficits hydriques dans le dépérissement de chênaies en Forêt de la Harth (Alsace du Sud) établi par une analyse dendroécologique et écophysiologique.
- Brett, C.T., 2000. Cellulose microfibrils in plants: biosynthesis, deposition, and integration into the cell wall. *International review of cytology* 199, 161–199.
- Brewer, S., Cheddadi, R., de Beaulieu, J.L., Reille, M., 2002. The spread of deciduous *Quercus* throughout Europe since the last glacial period. *Forest Ecology and Management, Range wide distribution of chloroplast DNA diversity and pollen deposits in European white oaks: inferences about colonisation routes and management of oak genetic resources* . 156, 27–48. doi:10.1016/S0378-1127(01)00646-6
- Bridge, M.C., Gasson, P.E., Cutler, D.F., 1996. Dendroclimatological observations on trees at Kew and Wakehurst Place: event and pointer years. *Forestry (Lond)* 69, 263–269. doi:10.1093/forestry/69.3.263
- Briffa, K.R., Shishov, V.V., Melvin, T.M., Vaganov, E.A., Grudd, H., Hantemirov, R.M., Eronen, M., Naurzbaev, M.M., 2008. Trends in recent temperature and radial tree growth spanning 2000 years across northwest Eurasia. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences* 363, 2269–2282. doi:10.1098/rstb.2007.2199
- Byrne, C., Nagle, D., 1997. Carbonization of wood for advanced materials applications. *Carbon* 35, 259–266.
- Cambini, A., 1967. Micrografia comparata dei legni del genere *Quercus*. *Contrib. sci.-prat. migl. Conosc. Util. Legno, Firenze* (10) 7–49.
- Caracuta, V., Weinstein-Evron, M., Yeshurun, R., Kaufman, D., Tsatskin, A., Boaretto, E., 2016. Charred wood remains in the natufian sequence of el-Wad terrace (Israel): New insights into the climatic, environmental and cultural changes at the end of the Pleistocene. *Quaternary Science Reviews* 131, Part A, 20–32. doi:10.1016/j.quascirev.2015.10.034
- Cernusak, L.A., English, N.B., 2015. Beyond tree-ring widths: stable isotopes sharpen the focus on climate responses of temperate forest trees. *Tree Physiol* 35, 1–3. doi:10.1093/treephys/tpu115
- Cernusak, L.A., Tcherkez, G., Keitel, C., Cornwell, W.K., Santiago, L.S., Knohl, A., Barbour, M.M., Williams, D.G., Reich, P.B., Ellsworth, D.S., Dawson, T.E., Griffiths, H.G., Farquhar, G.D., Wright, I.J., 2009. Why are non-photosynthetic tissues generally ¹³C enriched compared with leaves in C3 plants? Review and synthesis of current hypotheses. *Funct. Plant Biol.* 36, 199–213.
- Cernusak, L.A., Winter, K., Aranda, J., Virgo, A., Garcia, M., 2009. Transpiration efficiency over an annual cycle, leaf gas exchange and wood carbon isotope ratio of three tropical tree species. *Tree physiology* 29, 1153.
- Chabal, L., 1997. Forêt et sociétés en Languedoc (Néolithique final, Antiquité final, Antiquité tardive). *L'anthracologie, méthode et paléoécologie*. Éditions de la Maison des Sciences de l'Homme, Paris.

- Chabal, L., 1994. Apport de l'anthracologie à la connaissance des paysages passés: performances et limites. *Hist. mesure* IX 31.
- Chabal, L., 1991. L'Homme et l'évolution de la végétation méditerranéenne des âges des métaux à la période romaine; recherches anthracologiques théoriques, appliquées principalement à des sites du Bas-Languedoc.
- Chabal, L., Durand, A., 1990. Etude anthracologique pour une histoire du paysage. Presses universitaires de Franche-Comté.
- Chabal, L., Fabre, L., Terral, J.F., Théry-Parisot, I., 1999. L'anthracologie. *La botanique* 43–104.
- Chen, B., Zhou, D., Zhu, L., 2008. Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5137–5143. doi:10.1021/es8002684
- Ciais, P., Reichstein, M., Viovy, N., Granier, A., Ogee, J., Allard, V., Aubinet, M., Buchmann, N., Bernhofer, C., Carrara, A., Chevallier, F., De Noblet, N., Friend, A.D., Friedlingstein, P., Grünwald, T., Heinesch, B., Keronen, P., Knohl, A., Krinner, G., Loustau, D., Manca, G., Matteucci, G., Miglietta, F., Ourcival, J.M., Papale, D., Pilegaard, K., Rambal, S., Seufert, G., Soussana, J.F., Sanz, M.J., Schulze, E.D., Vesala, T., Valentini, R., 2005. Europe-wide reduction in primary productivity caused by the heat and drought in 2003. *Nature* 437, 529–533. doi:10.1038/nature03972
- Cleland, E.E., Chuine, I., Menzel, A., Mooney, H.A., Schwartz, M.D., 2007. Shifting plant phenology in response to global change. *Trends in Ecology & Evolution* 22, 357–365. doi:10.1016/j.tree.2007.04.003
- Cochard, H., Bréda, N., Granier, A., Aussenac, G., 1992. Vulnerability to air embolism of three European oak species (*Quercus petraea* (Matt) Liebl, *Q. pubescens* Willd, *Q. robur* L). *Ann. For. Sci.* 49, 225–233. doi:10.1051/forest:19920302
- Cohen-Ofri, I., Weiner, L., Boaretto, E., Mintz, G., Weiner, S., 2006. Modern and fossil charcoal: aspects of structure and diagenesis. *Journal of Archaeological Science* 33, 428–439. doi:10.1016/j.jas.2005.08.008
- Cook, E.R., 1985. A TIME SERIES ANALYSIS APPROACH TO TREE RING STANDARDIZATION (DENDROCHRONOLOGY, FORESTRY, DENDROCLIMATOLOGY, AUTOREGRESSIVE PROCESS).
- Cook, E.R., Peters, K., 1981. The Smoothing Spline: A New Approach to Standardizing Forest Interior Tree-Ring Width Series for Dendroclimatic Studies. *Tree-Ring Bulletin*.
- Cooper, C.F., Gale, J., LaMarcher Jr, V., Graybill, D.A., Fritts, H.C., Rose, M.R., 1986. Carbon dioxide enhancement of tree growth at high elevations. *Science*.
- Correia, M., Maury, R., Arai, F., 1974. Mesure par leur pouvoir réflecteur, des températures de carbonisation des bois fossilisés dans les formations volcanique. *Bulletin Centre Recherches de Pau (Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine)* 8, 527–536.
- Cosgrove, D.C., Jarvis, M., 2012. Comparative structure and biomechanics of plant primary and secondary cell walls. *Front. Plant Sci.* 3. doi:10.3389/fpls.2012.00204
- Cosgrove, D.J., 2001. Wall structure and wall loosening. A look backwards and forwards. *Plant physiology* 125, 131–134.
- Cosgrove, D.J., 2000. Loosening of plant cell walls by expansins. *Nature* 407, 321–326. doi:10.1038/35030000
- Cuny, H.E., Rathgeber, C.B.K., Lebourgeois, F., Fortin, M., Fournier, M., 2012. Life strategies in intra-annual dynamics of wood formation: example of three conifer species in a temperate forest in north-east France. *Tree Physiol* 32, 612–625. doi:10.1093/treephys/tps039

- Curie-Sk³odowskiej, P.M., 2006. Hydrogen, carbon and oxygen isotopes in pine and oak tree rings from Southern Poland as climatic indicators in years 1900-2003. *Geochronometria* 25, 67–76.
- Czimczik, C.I., Preston, C.M., Schmidt, M.W.I., Werner, R.A., Schulze, E.-D., 2002. Effects of charring on mass, organic carbon, and stable carbon isotope composition of wood. *Organic Geochemistry* 33, 1207–1223. doi:10.1016/S0146-6380(02)00137-7
- Damesin, C., Lelarge, C., 2003a. Carbon isotope composition of current-year shoots from *Fagus sylvatica* in relation to growth, respiration and use of reserves. *Plant, Cell & Environment* 26, 207–219. doi:10.1046/j.1365-3040.2003.00951.x
- Damesin, C., Lelarge, C., 2003b. Carbon isotope composition of current-year shoots from *Fagus sylvatica* in relation to growth, respiration and use of reserves. *Plant, Cell & Environment* 26, 207–219. doi:10.1046/j.1365-3040.2003.00951.x
- D'Arrigo, R., Cook, E.R., Wilson, R.J., Allan, R., Mann, M.E., 2005. On the variability of ENSO over the past six centuries. *Geophysical Research Letters* 32.
- Davi, H., Barbaroux, C., Dufrêne, E., François, C., Montpied, P., Bréda, N., Badeck, F., 2008. Modelling leaf mass per area in forest canopy as affected by prevailing radiation conditions. *Ecological Modelling* 211, 339–349. doi:10.1016/j.ecolmodel.2007.09.012
- Dawson, T.E., Mambelli, S., Plamboeck, A.H., Templer, P.H., Tu, K.P., 2002. Stable Isotopes in Plant Ecology. *Annual Review of Ecology and Systematics* 33, 507–559.
- Deckers, K., 2016. Oak charcoal from northeastern Syria as proxy for vegetation, land use and climate in the second half of the Holocene. *Review of Palaeobotany and Palynology* 230, 22–36. doi:10.1016/j.revpalbo.2016.03.001
- Deforce, K., Haneca, K., 2015. Tree-ring analysis of archaeological charcoal as a tool to identify past woodland management: The case from a 14th century site from Oudenaarde (Belgium). *Quaternary International, Charcoal: resource and ubiquitous proxy* 366, 70–80. doi:10.1016/j.quaint.2014.05.056
- Degron, R., Nepveu, G., 1996. Prévion de la variabilité intra- et interarbre de la densité du bois de chêne rouvre (*Quercus petraea* Liebl) par modélisation des largeurs et des densités des bois initial et final en fonction de l'âge cambial, de la largeur de cerne et du niveau dans l'arbre. *Ann. For. Sci.* 53, 1019–1030. doi:10.1051/forest:19960509
- Delarue, F., Rouzaud, J.-N., Derenne, S., Bourbin, M., Westall, F., Kremer, B., Sugitani, K., Deldicque, D., Robert, F., 2016. The Raman-Derived Carbonization Continuum: A Tool to Select the Best Preserved Molecular Structures in Archean Kerogens. *Astrobiology* 16, 407–417. doi:10.1089/ast.2015.1392
- Deldicque, D., Rouzaud, J.-N., Velde, B., 2016. A Raman – HRTEM study of the carbonization of wood: A new Raman-based paleothermometer dedicated to archaeometry. *Carbon* 102, 319–329. doi:10.1016/j.carbon.2016.02.042
- Delorme, A., 2014. Reconstitutions paléoclimatiques basées sur la composition isotopique des charbons de bois archéologiques. Université Pierre et Marie Currie.
- DeNiro, M.J., Hastorf, C.A., 1985. Alteration of ¹⁵N/¹⁴N and ¹³C/¹²C ratios of plant matter during the initial stages of diagenesis: Studies utilizing archaeological specimens from Peru. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 97–115. doi:10.1016/0016-7037(85)90194-2
- Deslauriers, A., Morin, H., Begin, Y., 2003. Cellular phenology of annual ring formation of *Abies balsamea* in the Quebec boreal forest (Canada). *Canadian Journal of Forest Research* 33, 190–200.
- Deslauriers, A., Rossi, S., Anfodillo, T., Saracino, A., 2008. Cambial phenology, wood formation and temperature thresholds in two contrasting years at high altitude in southern Italy. *Tree Physiol* 28, 863–871. doi:10.1093/treephys/28.6.863

- Dixon, R., Brown, S., Houghton, R. e al, Solomon, A., Trexler, M., Wisniewski, J., 1994. Carbon pools and flux of global forest ecosystems. *Science(Washington)* 263, 185–189.
- Dodd, J.P., Patterson, W.P., Holmden, C., Brasseur, J.M., 2008. Robotic micromilling of tree-rings: A new tool for obtaining subseasonal environmental isotope records. *Chemical Geology, Stable Isotope Analysis of Tree Rings* 252, 21–30. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.01.021
- Donaldson, L.A., 2001. Lignification and lignin topochemistry — an ultrastructural view. *Phytochemistry* 57, 859–873. doi:10.1016/S0031-9422(01)00049-8
- Dorez, G., Ferry, L., Sonnier, R., Taguet, A., Lopez-Cuesta, J.-M., 2014. Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 107, 323–331. doi:10.1016/j.jaap.2014.03.017
- Douglass, A.E., 1920. Evidence of Climatic Effects in the Annual Rings of Trees. *Ecology* 1, 24–32. doi:10.2307/1929253
- Dufraisse, A., 2008. Firewood management and woodland exploitation during the late Neolithic at Lac de Chalain (Jura, France). *Veget Hist Archaeobot* 17, 199–210. doi:10.1007/s00334-007-0098-6
- Dufraisse, A., 2006. Charcoal anatomy potential, wood diameter and radial growth. *BAR INTERNATIONAL SERIES* 1483, 47.
- Dufraisse, A., 2005. Économie du bois de feu et sociétés néolithiques : analyses anthracologiques appliquées aux sites d’ambiance humide des lacs de Chalain et de Clairvaux (Jura, France). *Gallia préhistoire* 187–233.
- Dufraisse, A., 2002. Les habitats littoraux néolithiques des lacs de Chalain et Clairvaux (Jura, France): collecte du bois de feu, gestion de l’espace forestier et impact sur le couvert arboréen entre 3700 et 2500 av. J.-C.: analyses anthracologiques.
- Dufraisse, A., Coubray, S., Girardclos, O., Dupin, A., Lemoine, M., 2017. Contribution of tyloses quantification in earlywood oak vessels to archaeological charcoal analyses: Estimation of a minimum age and influences of physiological and environmental factors. *Quaternary International*. doi:10.1016/j.quaint.2017.03.070
- Dufraisse, A., Garcia-Martinez, M., 2011. Mesurer les diamètres du bois de feu en anthracologie. Outils dendrométriques et interprétation des données. *Anthropobotanica* 1–18.
- Dupouey, J.-L., 2013. Forêts et changement climatique, quelques éléments issus de la recherche. *Forêt Entreprise* 24–29.
- Dupouey, J.-L., 2010. Le plus vieil arbre.
- Duranceau, M., Ghashghaie, J., Badeck, F., Deleens, E., Cornic, G., 1999. $\delta^{13}\text{C}$ of CO_2 respired in the dark in relation to $\delta^{13}\text{C}$ of leaf carbohydrates in *Phaseolus vulgaris* L. under progressive drought. *Plant, Cell & Environment* 22, 515–523. doi:10.1046/j.1365-3040.1999.00420.x
- Durand, B., 1980. Kerogen: Insoluble organic matter from sedimentary rocks. Editions technip.
- Durost, S., Rossignol, B., Lambert, G.-N., Bernard, V., 2008a. Climat, Guerre des Gaules et dendrochronologie du chêne (*Quercus* sp.) du ier siècle av. J.-C. *ArcheoSciences. Revue d’archéométrie* 31–50. doi:10.4000/archeosciences.932
- Durost, S., Rossignol, B., Lambert, G.-N., Bernard, V., 2008b. Climat, Guerre des Gaules et dendrochronologie du chêne (*Quercus* sp.) du ier siècle av. J.-C. *ArcheoSciences. Revue d’archéométrie* 31–50. doi:10.4000/archeosciences.932
- Edwards, T.W.D., Graf, W., Trimborn, P., Stichler, W., Lipp, J., Payer, H.D., 2000. $\delta^{13}\text{C}$ response surface resolves humidity and temperature signals in trees. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 161–167. doi:10.1016/S0016-7037(99)00289-6

- Eglin, T., Francois, C., Michelot, A., Delpierre, N., Damesin, C., 2010. Linking intra-seasonal variations in climate and tree-ring $\delta^{13}\text{C}$: A functional modelling approach. *Ecological Modelling* 221, 1779–1797. doi:10.1016/j.ecolmodel.2010.04.007
- Ehleringer, J.R., Cooper, T.A., 1988. Correlations between carbon isotope ratio and microhabitat in desert plants. *Oecologia* 76, 562–566. doi:10.1007/BF00397870
- Epstein, S., Krishnamurthy, R.V., Oeschger, H., Eddy, J.A., Pecker, J.-C., 1990. Environmental Information in the Isotopic Record in Trees [and Discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 330, 427–439. doi:10.1098/rsta.1990.0023
- Esper, J., Frank, D.C., Timonen, M., Zorita, E., Wilson, R.J.S., Luterbacher, J., Holzkämper, S., Fischer, N., Wagner, S., Nievergelt, D., Verstege, A., Büntgen, U., 2012. Orbital forcing of tree-ring data. *Nature Clim. Change* 2, 862–866. doi:10.1038/nclimate1589
- Esper, J., Schweingruber, F.H., Winiger, M., 2002. 1300 years of climatic history for Western Central Asia inferred from tree-rings. *The Holocene* 12, 267–277. doi:10.1191/0959683602hl543rp
- Essiamah, S., Eschrich, W., 1985. Changes of Starch Content in the Storage Tissues of Deciduous Trees During Winter and Spring. *IAWA Journal* 6, 97–106. doi:10.1163/22941932-90000921
- Etien, N., Daux, V., Masson-Delmotte, V., Stievenard, M., Bernard, V., Durost, S., Guillemin, M.T., Mestre, O., Pierre, M., 2008. A bi-proxy reconstruction of Fontainebleau (France) growing season temperature from A.D. 1596 to 2000. *Climate of the Past* 4, 91–106.
- Evert, R.F., 2006. *Esau's plant anatomy: meristems, cells, and tissues of the plant body: their structure, function, and development*. John Wiley & Sons.
- Fahn, A., 1982. *Plant anatomy*. Pergamon Press.
- Falcon-Lang, H.J., 2005. Intra-tree variability in wood anatomy and its implications for fossil wood systematics and palaeoclimatic studies. *Palaeontology* 48, 171–183. doi:10.1111/j.1475-4983.2004.00429.x
- FAO, 2010. *Global Forest Resources Assessment 2010: main report*. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- FAO, 2007. *Global wood and wood products flow - trends and perspectives*. Shanghai, China: FAO Advisory Committee on Paper and Wood Products.
- Farquhar, G., Lloyd, J., 1993. Carbon and oxygen isotope effects in the exchange of carbon dioxide between terrestrial plants and the atmosphere. *Stable isotopes and plant carbon-water relations* 40, 47–70.
- Farquhar, G., O'Leary, M., Berry, J., 1982. On the Relationship Between Carbon Isotope Discrimination and the Intercellular Carbon Dioxide Concentration in Leaves. *Functional Plant Biol.* 9, 121–137.
- Farquhar, G.D., Ehleringer, J.R., Hubick, K.T., 1989. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annual review of plant biology* 40, 503–537.
- February, E., Van der Merwe, N., 1992. Stable carbon isotope ratios of wood charcoal during the past 4000 years: anthropogenic and climatic influences. *South African Journal of Science* 88, 291–292.
- February, E.C., 1990. Climatic reconstruction using wood charcoal from archaeological sites.
- Fernández de Simón, B., Sanz, M., Cadahía, E., Poveda, P., Broto, M., 2006. Chemical Characterization of Oak Heartwood from Spanish Forests of *Quercus pyrenaica* (Wild.). Ellagitannins, Low Molecular Weight Phenolic, and Volatile Compounds. *J. Agric. Food Chem.* 54, 8314–8321. doi:10.1021/jf061546t
- Ferrio, J.P., Alonso, N., López, J.B., Araus, J.L., Voltas, J., 2006. Carbon isotope composition of fossil charcoal reveals aridity changes in the NW Mediterranean Basin. *Global Change Biology* 12, 1253–1266. doi:10.1111/j.1365-2486.2006.01170.x

- Ferrio, J.P., Florit, A., Vega, A., Serrano, L., Voltas, J., 2003. $\Delta^{13}\text{C}$ and tree-ring width reflect different drought responses in *Quercus ilex* and *Pinus halepensis*. *Oecologia* 137, 512–518. doi:10.1007/s00442-003-1372-7
- Fiorentino, G., Ferrio, J.P., Bogaard, A., Araus, J.L., Riehl, S., 2014. Stable isotopes in archaeobotanical research. *Veget Hist Archaeobot* 24, 215–227. doi:10.1007/s00334-014-0492-9
- Francey, R.J., 1981. Tasmanian tree rings belie suggested anthropogenic $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ trends. *Nature* 290, 232–235. doi:10.1038/290232a0
- Francey, R.J., Farquhar, G.D., 1982. An explanation of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ variations in tree rings. *Nature* 297, 28–31. doi:10.1038/297028a0
- Francey, R.J., Gifford, R.M., Sharkey, T.D., Weir, B., 1985. Physiological influences on carbon isotope discrimination in huon pine (*Lagarostrobos franklinii*). *Oecologia* 66, 211–218. doi:10.1007/BF00379857
- Freyer, H.D., 1979. On the ^{13}C record in tree rings. Part I. ^{13}C Variations in northern hemispheric trees during the last 150 years. *Tellus* 31, 124–137. doi:10.1111/j.2153-3490.1979.tb00889.x
- Fritts, H., 1976. Tree rings and climate. Academic, San Diego, Calif.
- Fritts, H.C., 1971. Dendroclimatology and dendroecology. *Quaternary Research* 1, 419–449. doi:10.1016/0033-5894(71)90057-3
- Fu, P.-L., Griebinger, J., Gebrekirstos, A., Fan, Z.-X., Bräuning, A., 2017. Earlywood and Latewood Stable Carbon and Oxygen Isotope Variations in Two Pine Species in Southwestern China during the Recent Decades. *Front. Plant Sci.* 7. doi:10.3389/fpls.2016.02050
- Gachon, C.M.M., Langlois-Meurinne, M., Saindrenan, P., 2005. Plant secondary metabolism glycosyltransferases: the emerging functional analysis. *Trends in Plant Science* 10, 542–549. doi:10.1016/j.tplants.2005.09.007
- Gagen, M., McCarroll, D., Edouard, J.-L., 2004. Latewood width, maximum density, and stable carbon isotope ratios of pine as climate indicators in a dry subalpine environment, French Alps. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research* 36, 166–171.
- Gagen, M., McCarroll, D., Loader, N.J., Robertson, I., 2011. Stable isotopes in dendroclimatology: moving beyond “potential,” in: *Dendroclimatology*. Springer, pp. 147–172.
- Gagen, M., McCarroll, D., Loader, N.J., Robertson, I., Jalkanen, R., Anchukaitis, K.J., 2007. Exorcising the ‘segment length curse’: summer temperature reconstruction since AD 1640 using non-detrended stable carbon isotope ratios from pine trees in northern Finland. *The Holocene* 17, 435–446. doi:10.1177/0959683607077012
- Gani, A., Naruse, I., 2007. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. *Renewable Energy* 32, 649–661. doi:10.1016/j.renene.2006.02.017
- Geel, B. van, Magny, M., 2002. Mise en évidence d’un forçage solaire du climat à partir de données paléocologiques et archéologiques: la transition Subboréal-Subatlantique. Équilibres et ruptures dans les écosystèmes depuis 20000 ans en Europe de l’Ouest.
- Gennaretti, F., Gea-Izquierdo, G., Boucher, E., Berninger, F., Arseneault, D., Guiot, J., 2017. Ecophysiological modeling of the climate imprint on photosynthesis and carbon allocation to the tree stem in the North American boreal forest. *Biogeosciences Discussions* 1–26.
- Gerry, E., 1914. Tyloses; their occurrence and practical significance in some American woods. *J. Agric. Res* 1, 445–69.
- Gessler, A., Ferrio, J.P., Hommel, R., Treydte, K., Werner, R.A., Monson, R.K., 2014. Stable isotopes in tree rings: towards a mechanistic understanding of isotope fractionation and

- mixing processes from the leaves to the wood. *Tree Physiol* 34, 796–818. doi:10.1093/treephys/tpu040
- Girardclos, O., Billamboz, A., Gassmann, P., 2012. Abandoned Oak coppice on both sides of the Jura Mountains: dendroecological growth models highlighting woodland development and management in the past 71–78.
- Girardclos, O., Dufraisse, A., Dupouey, J.-L., Coubray, S., Ruelle, J., Rathgeber, C.B.K., 2017. Improving identification of coppiced and seeded trees in past woodland management by comparing growth and wood anatomy of living sessile oaks (*Quercus petraea*). *Quaternary International*. doi:10.1016/j.quaint.2017.04.015
- Godwin, H., Tansley, A., 1941. Prehistoric charcoals as evidence of former vegetation, soil and climate. *Journal of Ecology* 29, 117–126.
- Golden, K.E., 1904. The Sclerenchymatous Tyloses in *Brosimum Aubletii*. *Proceedings of the Indiana Academy of Science* 14, 227–232.
- González, I.G., Eckstein, D., 2003. Climatic signal of earlywood vessels of oak on a maritime site. *Tree Physiology* 23, 497–504.
- Granier, A., Reichstein, M., Bréda, N., Janssens, I.A., Falge, E., Ciais, P., Grünwald, T., Aubinet, M., Berbigier, P., Bernhofer, C., Buchmann, N., Facini, O., Grassi, G., Heinesch, B., Ilvesniemi, H., Keronen, P., Knohl, A., Köstner, B., Lagergren, F., Lindroth, A., Longdoz, B., Loustau, D., Mateus, J., Montagnani, L., Nys, C., Moors, E., Papale, D., Peiffer, M., Pilegaard, K., Pita, G., Pumpanen, J., Rambal, S., Rebmann, C., Rodrigues, A., Seufert, G., Tenhunen, J., Vesala, T., Wang, Q., 2007. Evidence for soil water control on carbon and water dynamics in European forests during the extremely dry year: 2003. *Agricultural and Forest Meteorology* 143, 123–145. doi:10.1016/j.agrformet.2006.12.004
- Greil, P., Lifka, T., Kaindl, A., 1998. Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: I. Processing and Microstructure. *Journal of the European Ceramic Society* 18, 1961–1973. doi:10.1016/S0955-2219(98)00156-3
- Gričar, J., Lavrič, M., Ferlan, M., Vodnik, D., Eler, K., 2017. Intra-annual leaf phenology, radial growth and structure of xylem and phloem in different tree parts of *Quercus pubescens*. *Eur J Forest Res* 136, 625–637. doi:10.1007/s10342-017-1060-5
- Gričar, J., Prislán, P., Gryc, V., Vavrčik, H., de Luis, M., Čufar, K., 2014. Plastic and locally adapted phenology in cambial seasonality and production of xylem and phloem cells in *Picea abies* from temperate environments. *Tree Physiol* 34, 869–881. doi:10.1093/treephys/tpu026
- Grinnell, J., 1917. The Niche-Relationships of the California Thrasher. *The Auk* 34, 427–433. doi:10.2307/4072271
- Groombridge, B., Jenkins, M., 2002. *World Atlas of Biodiversity: Earth's Living Resources in the 21st Century*. University of California Press.
- Grudd, H., Briffa, K.R., Karlén, W., Bartholin, T.S., Jones, P.D., Kromer, B., 2002. A 7400-year tree-ring chronology in northern Swedish Lapland: natural climatic variability expressed on annual to millennial timescales. *The Holocene* 12, 657–665. doi:10.1191/0959683602hl578rp
- Guo, Y., Bustin, R.M., 1998. FTIR spectroscopy and reflectance of modern charcoals and fungal decayed woods: implications for studies of inertinite in coals. *International Journal of Coal Geology* 37, 29–53. doi:10.1016/S0166-5162(98)00019-6
- Hall, G., Woodborne, S., Scholes, M., 2008. Stable carbon isotope ratios from archaeological charcoal as palaeoenvironmental indicators. *Chemical Geology* 247, 384–400. doi:10.1016/j.chemgeo.2007.11.001

- Hartl-Meier, C., Zang, C., Büntgen, U., Esper, J., Rothe, A., Göttelein, A., Dirnböck, T., Treydte, K., 2015. Uniform climate sensitivity in tree-ring stable isotopes across species and sites in a mid-latitude temperate forest. *Tree Physiol* 35, 4–15. doi:10.1093/treephys/tpu096
- Haupt, M., Weigl, M., Grabner, M., Boettger, T., 2011. A 400-year reconstruction of July relative air humidity for the Vienna region (eastern Austria) based on carbon and oxygen stable isotope ratios in tree-ring latewood cellulose of oaks (*Quercus petraea* Matt. Liebl.). *Climatic Change* 105, 243–262. doi:10.1007/s10584-010-9862-1
- Heinz, C., 1988. Dynamique des végétations holocènes en Méditerranée nord occidentale d'après l'anthracanalyse de sites préhistoriques: méthodologie et paléocologie.
- Heinz, C., 1983. Analyse anthracologique et paléodendroclimatique du gisement préhistorique de l'Abeurador (Félines-Minervois) Hérault. Mémoire de DEA, Université des Sciences et Techniques du Languedoc. 38p.
- Helle, G., Schleser, G.H., 2004. Beyond CO₂-fixation by Rubisco – an interpretation of ¹³C/¹²C variations in tree rings from novel intra-seasonal studies on broad-leaf trees. *Plant, Cell & Environment* 27, 367–380. doi:10.1111/j.0016-8025.2003.01159.x
- Hemming, D., Yakir, D., Ambus, P., Aurela, M., Besson, C., Black, K., Buchmann, N., Burlett, R., Cescatti, A., Clement, R., Gross, P., Granier, A., Grünwald, T., Havrankova, K., Janous, D., Janssens, I.A., Knohl, A., Östner, B.K., Kowalski, A., Laurila, T., Mata, C., Marcolla, B., Matteucci, G., Moncrieff, J., Moors, E.J., Osborne, B., Pereira, J.S., Pihlatie, M., Pilegaard, K., Ponti, F., Rosova, Z., Rossi, F., Scartazza, A., Vesala, T., 2005. Pan-European ^δ13C values of air and organic matter from forest ecosystems. *Global Change Biology* 11, 1065–1093. doi:10.1111/j.1365-2486.2005.00971.x
- Hemming, D.L., Switsur, V.R., Waterhouse, J.S., Heaton, T.H.E., Carter, A.H.C., 1998. Climate variation and the stable carbon isotope composition of tree ring cellulose: an intercomparison of *Quercus robur*, *Fagus sylvatica* and *Pinus silvestris*. *Tellus B* 50, 25–33. doi:10.1034/j.1600-0889.1998.00002.x
- Henry, A., Théry-Parisot, I., 2014. From Evenk campfires to prehistoric hearths: charcoal analysis as a tool for identifying the use of rotten wood as fuel. *Journal of Archaeological Science* 52, 321–336. doi:10.1016/j.jas.2014.09.005
- HERGERT, H.L., 1977. Secondary lignification in conifer trees. ACS Publications.
- Hillis, W., 1971. Distribution, properties and formation of some wood extractives. *Wood Science and technology* 5, 272–289.
- Hillis, W.E., Hasegawa, M., 1963. The formation of polyphenols in trees I. Administration of c glucose and subsequent distribution of radioactivity. *Phytochemistry* 2, 195–199. doi:10.1016/S0031-9422(00)82981-7
- Hoch, G., Richter, A., Körner, C., 2003. Non-structural carbon compounds in temperate forest trees. *Plant, Cell & Environment* 26, 1067–1081. doi:10.1046/j.0016-8025.2003.01032.x
- Holzschläger, S., Cimander, F., Esper, J., Riechelmann, D., 2013. Horizontal and vertical variability of ^d13C in a single *Larix decidua* from a high altitude site near Simplon, Switzerland. Presented at the EGU General Assembly Conference Abstracts.
- Hopkins, W.G., 2003. *Physiologie végétale*. De Boeck Supérieur.
- Hughes, M.K., Swetnam, T.W., Diaz, H.F., 2010. *Dendroclimatology: Progress and Prospects*. Springer Science & Business Media.
- Humphries, E.C., 1956. Mineral Components and Ash Analysis, in: Paech, P.D.K., Tracey, M.V. (Eds.), *Moderne Methoden Der Pflanzenanalyse / Modern Methods of Plant Analysis*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 468–502.
- Hutchinson, G., 1957. Population studies-animal ecology and demography-concluding remarks. Presented at the Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology,

- COLD SPRING HARBOR LAB PRESS 1 BUNGTOWN RD, PLAINVIEW, NY 11724, pp. 415–427.
- IAWA, 1964. International Association Of Wood Anatomists. Verlagsanstalt Buchdruckerei Konkordia, Winterthur, Switzerland.
- Jones, A.M., 2001. Programmed Cell Death in Development and Defense. *Plant Physiol.* 125, 94–97. doi:10.1104/pp.125.1.94
- Jones, T.P., Chaloner, W.G., 1991. Fossil charcoal, its recognition and palaeoatmospheric significance. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, Atmospheric Oxygen Variation Through Geologic Time* 97, 39–50. doi:10.1016/0031-0182(91)90180-Y
- Jouin, D., Toller, M., Monties, B., 1988. Lignification of oak wood. I. Lignin determination in sapwood and heartwood. *Cellul. Chem. Technol* 22, 231–43.
- Jump, A.S., Hunt, J.M., Peñuelas, J., 2006. Rapid climate change-related growth decline at the southern range edge of *Fagus sylvatica*. *Global Change Biology* 12, 2163–2174. doi:10.1111/j.1365-2486.2006.01250.x
- Kagawa, A., Sugimoto, A., Maximov, T.C., 2006. ^{13}C pulse-labelling of photoassimilates reveals carbon allocation within and between tree rings. *Plant, Cell & Environment* 29, 1571–1584. doi:10.1111/j.1365-3040.2006.01533.x
- Kagawa, A., Sugimoto, A., Yamashita, K., Abe, H., 2005. Temporal photosynthetic carbon isotope signatures revealed in a tree ring through ^{13}C pulse-labelling. *Plant, Cell & Environment* 28, 906–915. doi:10.1111/j.1365-3040.2005.01343.x
- Keeling, C.D., Mook, W.G., Tans, P.P., 1979. Recent trends in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric carbon dioxide. *Nature* 277, 121–123. doi:10.1038/277121a0
- Kelly, P., Munro, M., Hughes, M., Goodess, C., 1989. Climate and signature years in west European oaks. *Nature* 340, 57–60.
- Kelly, P.M., Leuschner, H.H., Briffa, K.R., Harris, I.C., 2002. The climatic interpretation of pan-European signature years in oak ring-width series. *The Holocene* 12, 689–694. doi:10.1191/0959683602hl582rp
- Kern, Z., Patkó, M., Kázmér, M., Fekete, J., Kele, S., Pályi, Z., 2013. Multiple tree-ring proxies (earlywood width, latewood width and $\delta^{13}\text{C}$) from pedunculate oak (*Quercus robur* L.), Hungary. *Quaternary International, Advancing Pleistocene and Holocene climate change research in the Carpathian-Balkan region* 293, 257–267. doi:10.1016/j.quaint.2012.05.037
- Kim, N.-H., Hanna, R.B., 2006. Morphological characteristics of *Quercus*. *Wood Sci Technol* 40, 392–401. doi:10.1007/s00226-005-0062-5
- Kimak, A., Leuenberger, M., 2015. Are carbohydrate storage strategies of trees traceable by early–latewood carbon isotope differences? *Trees* 29, 859–870. doi:10.1007/s00468-015-1167-6
- Klein, T., Hemming, D., Lin, T., Grünzweig, J.M., Maseyk, K., Rotenberg, E., Yakir, D., 2005. Association between tree-ring and needle $\delta^{13}\text{C}$ and leaf gas exchange in *Pinus halepensis* under semi-arid conditions. *Oecologia* 144, 45–54. doi:10.1007/s00442-005-0002-y
- Knicker, H., 2007. How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? A review. *Biogeochemistry* 85, 91–118. doi:10.1007/s10533-007-9104-4
- Koga, S., Zhang, S.Y., 2004. Inter-tree and intra-tree variations in ring width and wood density components in balsam fir (*Abies balsamea*). *Wood Sci Technol* 38, 149–162. doi:10.1007/s00226-004-0222-z
- Körner, C., Basler, D., 2010. Phenology under Global Warming. *Science* 327, 1461–1462.
- Kozłowski, T.T., Pallardy, S.G., 1997. Growth control in woody plants. Elsevier.

- Krull, E.S., Skjemstad, J.O., Graetz, D., Grice, K., Dunning, W., Cook, G., Parr, J.F., 2003. ^{13}C -depleted charcoal from C4 grasses and the role of occluded carbon in phytoliths. *Organic Geochemistry* 34, 1337–1352. doi:10.1016/S0146-6380(03)00100-1
- Kuroda, K., Fujiwara, T., Hashida, K., Imai, T., Kushi, M., Saito, K., Fukushima, K., 2014. The accumulation pattern of ferruginol in the heartwood-forming *Cryptomeria japonica* xylem as determined by time-of-flight secondary ion mass spectrometry and quantity analysis. *Annals of botany* 113, 1029–1036.
- Kwon, S.-M., Kim, N.-H., Cha, D.-S., 2009. An investigation on the transition characteristics of the wood cell walls during carbonization. *Wood Sci Technol* 43, 487–498. doi:10.1007/s00226-009-0245-6
- Lacointe, A., Kajji, A., Daudet, F.-A., Archer, P., Frossard, J.-S., Saint-Joanis, B., Vandame, M., 1993. Mobilization of carbon reserves in young walnut trees. *Acta Botanica Gallica* 140, 435–441.
- Lambert, G., Lavier, C., Guibal, F., 1992. La dendrochronologie, une méthode précise de datation. *Mémoires de la Société géologique de France* 160, 109–117.
- Lambert, G.-N., Bernard, V., Dupouey, J.-L., Fraiture, P., Gassmann, P., Girardclos, O., Lebourgeois, F., Ledigol, Y., Perrault, C., Tegel, W., 2010. Dendrochronologie et dendroclimatologie du chêne en France: questions posées par le transfert de données de bois historiques vers la dendroclimatologie. *Panorama de la dendrochronologie en France. Collection Edytem* 11, 205–216.
- Larson, P.R., 2012. *The vascular cambium: development and structure*. Springer Science & Business Media.
- Lavergne, A., Daux, V., Villalba, R., Pierre, M., Stievenard, M., Srur, A.M., 2017. Improvement of isotope-based climate reconstructions in Patagonia through a better understanding of climate influences on isotopic fractionation in tree rings. *Earth and Planetary Science Letters* 459, 372–380. doi:10.1016/j.epsl.2016.11.045
- Lavier, C., 1996. *Dendrochronologie appliquée à l'archéologie: élaboration d'une chronologie du chêne (Quercus sp.) pour le Néolithique à partir des sites lacustres de Clairvaux-les-Lacs et de Chalain (Jura, France)*. Université de Franche-Comté, Faculté des Lettres et Sciences Humaines, Besançon.
- Le Quesne, C., Stahle, D.W., Cleaveland, M.K., Therrell, M.D., Aravena, J.C., Barichivich, J., 2006. Ancient *Austrocedrus* Tree-Ring Chronologies Used to Reconstruct Central Chile Precipitation Variability from a.d. 1200 to 2000. *J. Climate* 19, 5731–5744. doi:10.1175/JCLI3935.1
- Le Roux, X., Bariac, T., Sinoquet, H., Genty, B., Piel, C., Mariotti, A., Girardin, C., Richard, P., 2001. Spatial distribution of leaf water-use efficiency and carbon isotope discrimination within an isolated tree crown. *Plant, Cell & Environment* 24, 1021–1032. doi:10.1046/j.0016-8025.2001.00756.x
- Leavitt, S., Donahue, D., Long, A., 1982. Charcoal production from wood and cellulose: implications to radiocarbon dates and accelerator target production. *Radiocarbon* 24, 27–35.
- Leavitt, S.W., 2010. Tree-ring C–H–O isotope variability and sampling. *Science of The Total Environment* 408, 5244–5253. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.07.057
- Leavitt, S.W., Long, A., 1986. Stable-Carbon Isotope Variability in Tree Foliage and Wood. *Ecology* 67, 1002–1010. doi:10.2307/1939823
- Leavitt, S.W., Long, A., 1984. Sampling strategy for stable carbon isotope analysis of tree rings in pine. *Nature* 311, 145–147.
- Leavitt, S.W., Long, A., 1982. Evidence for $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ fractionation between tree leaves and wood. *Nature* 298, 742–744. doi:10.1038/298742a0

- Lebourgeois, F., 2006. Sensibilité au climat des Chênes sessile et pédonculé dans le réseau RENECOFOR. Comparaison avec les hêtraies. *Revue Forestière Française* 58, 29–44.
- Lebourgeois, F., Cousseau, G., Ducos, Y., 2004. Climate-tree-growth relationships of *Quercus petraea* Mill. stand in the Forest of Bercé (“Futaie des Clos”, Sarthe, France). *Annals of Forest Science* 61, 12. doi:10.1051/forest:2004029
- Lebourgeois, F., Merian, P., 2010. Principes et méthodes de la dendrochronologie.
- Lebourgeois, F., Pierrat, J.-C., Perez, V., Piedallu, C., Cecchini, S., Ulrich, E., 2010. Simulating phenological shifts in French temperate forests under two climatic change scenarios and four driving global circulation models. *Int J Biometeorol* 54, 563–581. doi:10.1007/s00484-010-0305-5
- Lebourgeois, F., Spicher, F., Lefevre, Y., 2008. Relations croissance du Chêne pédonculé et climat sur deux types de sol à nappe temporaire en Lorraine (rédoxisol acide et pèlosol différencié).
- Li, Z.-H., Leavitt, S.W., Mora, C.I., Liu, R.-M., 2005. Influence of earlywood–latewood size and isotope differences on long-term tree-ring $\delta^{13}\text{C}$ trends. *Chemical Geology* 216, 191–201. doi:10.1016/j.chemgeo.2004.11.007
- Linderholm, H.W., 2006. Growing season changes in the last century. *Agricultural and Forest Meteorology* 137, 1–14. doi:10.1016/j.agrformet.2006.03.006
- Little, C., Sundberg, B., 1991. Tracheid production in response to indole-3-acetic acid varies with internode age in *Pinus sylvestris* stems. *Trees* 5, 101–106.
- Livingston, N.J., Spittlehouse, D.L., 1996. Carbon isotope fractionation in tree ring early and late wood in relation to intra-growing season water balance. *Plant, Cell & Environment* 19, 768–774. doi:10.1111/j.1365-3040.1996.tb00413.x
- Livingston, N.J., Whitehead, D., Kelliher, F.M., Wang, Y.-P., Grace, J.C., Walcroft, A.S., Byers, J.N., McSeveny, T.M., Millard, P., 1998. Nitrogen allocation and carbon isotope fractionation in relation to intercepted radiation and position in a young *Pinus radiata* D. Don tree. *Plant, Cell & Environment* 21, 795–803. doi:10.1046/j.1365-3040.1998.00314.x
- Loader, N.J., Robertson, I., McCarroll, D., 2003. Comparison of stable carbon isotope ratios in the whole wood, cellulose and lignin of oak tree-rings. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 196, 395–407. doi:10.1016/S0031-0182(03)00466-8
- Lockheart, M., Poole, I., Van Bergen, P., Evershed, R., 1998. Leaf carbon isotope compositions and stomatal characters: important considerations for palaeoclimate reconstructions. *Organic Geochemistry* 29, 1003–1008.
- Lourenço, A., Neiva, D.M., Gominho, J., Marques, A.V., Pereira, H., 2015. Characterization of lignin in heartwood, sapwood and bark from *Tectona grandis* using Py–GC–MS/FID. *Wood Sci Technol* 49, 159–175. doi:10.1007/s00226-014-0684-6
- Louwe Kooijmans, L., 1987. Neolithic settlement and subsistence in the wetlands of the Rhine/Meuse delta.
- Luckman, B., Wilson, R., 2005. Summer temperatures in the Canadian Rockies during the last millennium: a revised record. *Climate Dynamics* 24, 131–144.
- Magel, E., 2000. Biochemistry and physiology of heartwood formation. Savidge, R. A., Barnett, J. R., Napier, R. ed (s). *Cell and molecular biology of wood formation. Experimental Biology Reviews...* BIOS Scientific Publishers Ltd.: Oxford, UK 363–376.
- Magel, E., Jay-Allemand, C., Ziegler, H., 1994. Formation of heartwood substances in the stemwood of *Robinia pseudoacacia* L. II. Distribution of nonstructural carbohydrates and wood extractives across the trunk. *Trees* 8, 165–171.

- Magny, M., 1993. Un cadre climatique pour les habitats lacustres préhistoriques? Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre 316, 1619–1625.
- Magny, M., 1993. Holocene fluctuations of lake levels in the French Jura and sub-Alpine ranges, and their implications for past general circulation patterns. *The Holocene* 3, 306–313. doi:10.1177/095968369300300402
- Magny, M., Peyron, O., Gauthier, E., Rouèche, Y., Bordon, A., Billaud, Y., Chapron, E., Marguet, A., Pétrequin, P., Vannièrè, B., 2009. Quantitative reconstruction of climatic variations during the Bronze and early Iron ages based on pollen and lake-level data in the NW Alps, France. *Quaternary International, Rhythms and Causalities of the Anthropisation Dynamic in Europe between 8500 and 2500 cal BP: Sociocultural and/or Climatic Assumptions* 200, 102–110. doi:10.1016/j.quaint.2008.03.011
- Marguerie, D., 1992. Evolution de la végétation sous l'impact anthropique en Armorique du Mésolithique au Moyen Age: études palynologiques et anthracologiques des sites archéologiques et des tourbières associées.
- Martínez, M.S.G., Dufraisse, A., 2012. Correction factors on archaeological wood diameter estimation. *SAGVNTVM* 283.
- Martínez-Meyer, E., Peterson, A.T., 2006. Conservatism of ecological niche characteristics in North American plant species over the Pleistocene-to-Recent transition. *Journal of Biogeography* 33, 1779–1789. doi:10.1111/j.1365-2699.2006.01482_33_10.x
- Masi, A., Sadori, L., Baneschi, I., Siani, A.M., Zanchetta, G., 2013. Stable isotope analysis of archaeological oak charcoal from eastern Anatolia as a marker of mid-Holocene climate change. *Plant Biology* 15, 83–92. doi:10.1111/j.1438-8677.2012.00669.x
- Masson-Delmotte, V., Raffalli-Delercè, G., Danis, P.A., Yiou, P., Stievenard, M., Guibal, F., Mestre, O., Bernard, V., Goosse, H., Hoffmann, G., Jouzel, J., 2005. Changes in European precipitation seasonality and in drought frequencies revealed by a four-century-long tree-ring isotopic record from Brittany, western France. *Clim Dyn* 24, 57–69. doi:10.1007/s00382-004-0458-1
- Matsumoto-Kitano, M., Kusumoto, T., Tarkowski, P., Kinoshita-Tsujimura, K., Václavíková, K., Miyawaki, K., Kakimoto, T., 2008. Cytokinins are central regulators of cambial activity. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105, 20027–20031.
- Maunoury, F., Berveiller, D., Lelarge, C., Pontailier, J.-Y., Vanbostal, L., Damesin, C., 2007. Seasonal, daily and diurnal variations in the stable carbon isotope composition of carbon dioxide respired by tree trunks in a deciduous oak forest. *Oecologia* 151, 268. doi:10.1007/s00442-006-0592-z
- McCarroll, D., Gagen, M.H., Loader, N.J., Robertson, I., Anchukaitis, K.J., Los, S., Young, G.H.F., Jalkanen, R., Kirchhefer, A., Waterhouse, J.S., 2009. Correction of tree ring stable carbon isotope chronologies for changes in the carbon dioxide content of the atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 1539–1547. doi:10.1016/j.gca.2008.11.041
- McCarroll, D., Loader, N.J., 2004. Stable isotopes in tree rings. *Quaternary Science Reviews, Isotopes in Quaternary Paleoenvironmental reconstruction* 23, 771–801. doi:10.1016/j.quascirev.2003.06.017
- McParland, L.C., Collinson, M.E., Scott, A.C., Campbell, G., 2009. The use of reflectance values for the interpretation of natural and anthropogenic charcoal assemblages. *Archaeol Anthropol Sci* 1, 249. doi:10.1007/s12520-009-0018-z
- Medina, E., Sternberg, L., Cuevas, E., 1991. Vertical stratification of ^{13}C values in closed natural and plantation forests in the Luquillo mountains, Puerto Rico. *Oecologia* 87, 369–372. doi:10.1007/BF00634593

- Medrano, H., Escalona, J.M., Bota, J., Gulías, J., Flexas, J., 2002. Regulation of Photosynthesis of C3 Plants in Response to Progressive Drought: Stomatal Conductance as a Reference Parameter. *Ann Bot* 89, 895–905. doi:10.1093/aob/mcf079
- Menzel, A., Fabian, P., 1999. Growing season extended in Europe. *Nature* 397, 659–659. doi:10.1038/17709
- Menzel, A., Sparks, T.H., Estrella, N., Koch, E., Aasa, A., Ahas, R., Alm-Kübler, K., Bissolli, P., Braslavská, O., Čížková, B., Briede, A., Chmielewski, F.M., Crepinsek, Z., Curnel, Y., Dahl, Å., Defila, C., Donnelly, A., Filella, Y., Jatczak, K., Måge, F., Mestre, A., Nordli, Ø., Peñuelas, J., Pirinen, P., Remišová, V., Scheifinger, H., Striz, M., Susnik, A., Van Vliet, A.J.H., Wielgolaski, F.-E., Zach, S., Zust, A., 2006. European phenological response to climate change matches the warming pattern. *Global Change Biology* 12, 1969–1976. doi:10.1111/j.1365-2486.2006.01193.x
- Merian, P., 2012. Variations spatio-temporelles de la réponse au climat des essences forestières tempérées: quantification du phénomène par approche dendroécologique et influence de la stratégie d'échantillonnage.
- Mérian, P., 2008. Dendroécologie du chêne sessile (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.) dans la moitié nord de la France. Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts, Nancy (France).
- Michelot, A., 2011. Croissance et $\delta^{13}\text{C}$ des cernes de trois essences forestières tempérées (*Fagus sylvatica*, *Quercus petraea* et *Pinus sylvestris*) face aux variations climatiques à l'échelle interannuelle et saisonnière.
- Michelot, A., Eglin, T., Dufrière, E., Lelarge-Trouverie, C., Damesin, C., 2011. Comparison of seasonal variations in water-use efficiency calculated from the carbon isotope composition of tree rings and flux data in a temperate forest. *Plant, Cell & Environment* 34, 230–244. doi:10.1111/j.1365-3040.2010.02238.x
- Michelot, A., Simard, S., Rathgeber, C., Dufrière, E., Damesin, C., 2012. Comparing the intra-annual wood formation of three European species (*Fagus sylvatica*, *Quercus petraea* and *Pinus sylvestris*) as related to leaf phenology and non-structural carbohydrate dynamics. *Tree Physiol* 32, 1033–1045. doi:10.1093/treephys/tps052
- Midwood, A.J., Boutton, T.W., 1998. Soil carbonate decomposition by acid has little effect on $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter. *Soil Biology and Biochemistry* 30, 1301–1307. doi:10.1016/S0038-0717(98)00030-3
- Mira de Orduña, R., 2010. Climate change associated effects on grape and wine quality and production. *Food Research International, Climate Change and Food Science* 43, 1844–1855. doi:10.1016/j.foodres.2010.05.001
- Morin, X., Améglio, T., Ahas, R., Kurz-Besson, C., Lanta, V., Lebourgeois, F., Miglietta, F., Chuine, I., 2007. Variation in cold hardiness and carbohydrate concentration from dormancy induction to bud burst among provenances of three European oak species. *Tree Physiol* 27, 817–825. doi:10.1093/treephys/27.6.817
- Morin, X., Roy, J., Sonié, L., Chuine, I., 2010. Changes in leaf phenology of three European oak species in response to experimental climate change. *New Phytologist* 186, 900–910.
- Mothe, F., Sciamma, D., Leban, J.-M., Nepveu, G., 1998. Localization of the earlywood-latewood transition in oak rings using microdensitometric analysis. Presented at the Annales des Sciences Forestières, pp. 437–449.
- Mouthon, J., 1997. Paléoenvironnement du lac de Chalain vu par la malacologie (de l'Atlantique ancien au Subboréal). Les Sites littoraux néolithiques de Clairvaux-les-Lacs et de Chalain (Jura): 3200-2900 av. J.-C 3, 87.
- Myneni, R.B., Keeling, C.D., Tucker, C.J., Asrar, G., Nemani, R.R., 1997. Increased plant growth in the northern high latitudes from 1981 to 1991. *Nature* 386, 698–702. doi:10.1038/386698a0

- Nemani, R.R., Keeling, C.D., Hashimoto, H., Jolly, W.M., Piper, S.C., Tucker, C.J., Myneni, R.B., Running, S.W., 2003. Climate-Driven Increases in Global Terrestrial Net Primary Production from 1982 to 1999. *Science* 300, 1560–1563. doi:10.1126/science.1082750
- Nguyen Tu, T.T., Kürschner, W.M., Schouten, S., Van Bergen, P.F., 2004. Leaf carbon isotope composition of fossil and extant oaks grown under differing atmospheric CO₂ levels. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 212, 199–213. doi:10.1016/j.palaeo.2004.05.023
- Oberlin, A., 1984. Carbonization and graphitization. *Carbon* 22, 521–541. doi:10.1016/0008-6223(84)90086-1
- Odum, E.P., Odum, H.T., Andrews, J., 1971. *Fundamentals of ecology*. JSTOR.
- Odum, H.T., 1971. *Environment, power and society*. New York, USA, Wiley-Interscience.
- Ogle, N., McCormac, F.G., 1994. High-resolution $\delta^{13}\text{C}$ measurements of oak show a previously unobserved spring depletion. *Geophys. Res. Lett.* 21, 2373–2375. doi:10.1029/94GL02484
- Ohlemiller, T., 1986. *Smoldering combustion*. Center for Fire Research Berkeley.
- O’Leary, M.H., 1984. Measurement of the Isotope Fractionation Associated with Diffusion of Carbon Dioxide in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.; (United States)* 88:4. doi:10.1021/j150648a041
- O’Leary, M.H., 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* 20, 553–567. doi:10.1016/0031-9422(81)85134-5
- Oribe, Y., Funada, R., Shibagaki, M., Kubo, T., 2001. Cambial reactivation in locally heated stems of the evergreen conifer *Abies sachalinensis* (Schmidt) Masters. *Planta* 212, 684–691. doi:10.1007/s004250000430
- Pachauri, R.K., Allen, M.R., Barros, V.R., Broome, J., Cramer, W., Christ, R., Church, J.A., Clarke, L., Dahe, Q., Dasgupta, P., 2014. *Climate change 2014: synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. IPCC.
- Paradis-Grenouillet, S., Dufraisse, A., 2017. Deciduous oak/chestnut: Differential shrinkage of wood during charcoalification? Preliminary experimental results and implications for wood diameter study in anthracology. *Quaternary International*. doi:10.1016/j.quaint.2017.06.074
- Paradis-Grenouillet, S., Dufraisse, A., Allée, P., 2009. Radius of curvature measurements and wood diameter: a comparison of different image analysis techniques.
- Parameswaran, N., Knigge, H., Liese, W., 1985. Electron microscopic demonstration of a suberised layer in the tylosis wall of beech and oak. *IAWA Journal* 6, 269–271.
- Park, R., Epstein, S., 1960. Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 21, 110–126. doi:10.1016/S0016-7037(60)80006-3
- Perlin, J., 2005. *A Forest Journey: The Story of Wood and Civilization*. The Countryman Press.
- Peterson, A.T., Soberón, J., Sánchez-Cordero, V., 1999. Conservatism of Ecological Niches in Evolutionary Time. *Science* 285, 1265–1267. doi:10.1126/science.285.5431.1265
- Pétrequin, P., 1997. Littoraux néolithiques de Clairvaux-les-Lacs et de Chalain (Jura) III, Chalain station 3.
- Pétrequin, P., 1995. Fontenu (Jura). Lac de Chalain. Fouille de Chalain 4, 1993-1995. Rapport de synthèse.
- Pétrequin, P., Arbogast, R.-M., Bourquin-Mignot, C., Duplaix, A., Martineau, R., Pétrequin, A.-M., Viellet, A., 2002. Le mythe de la stabilité: déséquilibres et reajustements d’une communauté agricole néolithique dans le Jura français, du 32^{ème} au 30^{ème} siècle av. J.-C. Presented at the ANNALES LITTÉRAIRES-UNIVERSITÉ DE BESANCON, DIALOGUES D’HISTOIRE ANCIENNE, pp. 175–190.

- Pétrequin, P., Pétrequin, A., 2000. Chalain 2000. Quatre millénaires d'habitat lacustre mis en question. Unpublished report, Laboratoire de Chrono-Ecologie, Unité de Formation de la Recherche (UFR) des Sciences et le Centre de Recherche Archéologique de la Vallée de l'Ain, Besançon et Doucier.
- Piel, C., 2002. Diffusion du CO₂ dans le mésophylle des plantes à métabolisme C₃.
- Pilate, G., Chabbert, B., Cathala, B., Yoshinaga, A., Leplé, J.-C., Laurans, F., Lapierre, C., Ruel, K., 2004. Lignification and tension wood. *Comptes rendus biologies* 327, 889–901.
- Pilcher, J.R., Gray, B., 1982. The Relationships between Oak Tree Growth and Climate in Britain. *Journal of Ecology* 70, 297–304. doi:10.2307/2259880
- Pimentel, D., Houser, J., Preiss, E., White, O., Fang, H., Mesnick, L., Barsky, T., Tariche, S., Schreck, J., Alpert, S., 1997. Water resources: agriculture, the environment, and society. *BioScience* 47, 97–106.
- Piovesan, G., Biondi, F., Filippo, A.D., Alessandrini, A., Maugeri, M., 2008. Drought-driven growth reduction in old beech (*Fagus sylvatica* L.) forests of the central Apennines, Italy. *Global Change Biology* 14, 1265–1281. doi:10.1111/j.1365-2486.2008.01570.x
- Polley, H.W., Johnson, H.B., Mayeux, H.S., 1995. Nitrogen and Water Requirements of C₃ Plants Grown at Glacial to Present Carbon Dioxide Concentrations. *Functional Ecology* 9, 86–96. doi:10.2307/2390094
- Poole, I., Braadbaart, F., Boon, J.J., van Bergen, P.F., 2002. Stable carbon isotope changes during artificial charring of propagules. *Organic Geochemistry* 33, 1675–1681. doi:10.1016/S0146-6380(02)00173-0
- Puchałka, R., Koprowski, M., Gričar, J., Przybylak, R., 2017. Does tree-ring formation follow leaf phenology in Pedunculate oak (*Quercus robur* L.)? *Eur J Forest Res* 1–10. doi:10.1007/s10342-017-1026-7
- Pyle, L.A., Hockaday, W.C., Boutton, T., Zygourakis, K., Kinney, T.J., Masiello, C.A., 2015. Chemical and Isotopic Thresholds in Charring: Implications for the Interpretation of Charcoal Mass and Isotopic Data. *Environ. Sci. Technol.* 49, 14057–14064. doi:10.1021/acs.est.5b03087
- Raffalli-Delercq, G., Masson-Delmotte, V., Dupouey, J.L., Stievenard, M., Breda, N., Moisselin, J.M., 2004. Reconstruction of summer droughts using tree-ring cellulose isotopes: a calibration study with living oaks from Brittany (western France). *Tellus B* 56, 160–174. doi:10.1111/j.1600-0889.2004.00086.x
- Ramesh, R., Bhattacharya, S.K., Gopalan, K., 1985. Dendroclimatological implications of isotope coherence in trees from Kashmir Valley, India. *Nature* 317, 802–804. doi:10.1038/317802a0
- Renaud, J., 2015. Etude du rôle des H⁺-ATPases de la membrane plasmique dans la régulation des mouvements stomatiques chez *Arabidopsis thaliana*.
- Richard, H., 1994. Indices polliniques d'une néolithisation précoce sur le premier plateau du Jura (France). *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes* 318, 993–999.
- Righi, E.Z., Buriol, G.A., Angelocci, L.R., Heldwein, A.B., Tazzo, I.F., 2012. Relationships of photosynthetic photon flux density, air temperature and humidity with tomato leaf diffusive conductance and temperature. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 55, 359–370. doi:10.1590/S1516-89132012000300005
- Rioux, D., Chamberland, H., Simard, M., Ouellette, G.B., 1995. Suberized tyloses in trees: An ultrastructural and cytochemical study. *Planta* 196, 125–140. doi:10.1007/BF00193226
- Robertson, I., Loader, N.J., McCarroll, D., Carter, A.H.C., Cheng, L., Leavitt, S.W., 2004. $\delta^{13}\text{C}$ of Tree-Ring Lignin as an Indirect Measure of Climate Change, in: Wieder, R.K.,

- Novák, M., Vile, M.A. (Eds.), *Biogeochemical Investigations of Terrestrial, Freshwater, and Wetland Ecosystems across the Globe*. Springer Netherlands, pp. 531–544.
- Robertson, I., Rolfe, J., Switsur, V.R., Carter, A.H.C., Hall, M.A., Barker, A.C., Waterhouse, J.S., 1997a. Signal strength and climate relationships in $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of tree ring cellulose from oak in southwest Finland. *Geophys. Res. Lett.* 24, 1487–1490. doi:10.1029/97GL01293
- Robertson, I., Switsur, V.R., Carter, A.H.C., Barker, A.C., Waterhouse, J.S., Briffa, K.R., Jones, P.D., 1997b. Signal strength and climate relationships in $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of tree ring cellulose from oak in east England. *J. Geophys. Res.* 102, 19507–19516. doi:10.1029/97JD01226
- Roig, F.A., Le-Quesne, C., Boninsegna, J.A., Briffa, K.R., Lara, A., Grudd, H., Jones, P.D., Villagrán, C., 2001. Climate variability 50,000 years ago in mid-latitude Chile as reconstructed from tree rings. *Nature* 410, 567–570. doi:10.1038/35069040
- Rossi, S., Deslauriers, A., Anfodillo, T., Morin, H., Saracino, A., Motta, R., Borghetti, M., 2006. Conifers in cold environments synchronize maximum growth rate of tree-ring formation with day length. *New Phytologist* 170, 301–310.
- Rousset, P., Turner, I., Donnot, A., Perré, P., 2006. Choix d'un modèle de pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la microparticule en vue de la modélisation macroscopique. *Ann. For. Sci.* 63, 213–229. doi:10.1051/forest:2005113
- Rouzaud, J.-N., Deldicque, D., Charon, É., Pageot, J., 2015. Carbons at the heart of questions on energy and environment: A nanostructural approach. *Comptes Rendus Geoscience* 347, 124–133. doi:10.1016/j.crte.2015.04.004
- Ryan, M.G., Binkley, D., Fownes, J.H., 1997. Age-Related Decline in Forest Productivity: Pattern and Process, in: Fitter, M.B. and A.H. (Ed.), *Advances in Ecological Research*. Academic Press, pp. 213–262.
- Salisbury, E., Jane, F., 1940. Charcoals from Maiden Castle and their significance in relation to the vegetation and climatic conditions in prehistoric times. *The Journal of Ecology* 310–325.
- Sarkanen, K., Hergert, H., 1971. Classification and distribution. *Lignins. Occurrence, Formation, Structure and Reactions* 43–94.
- Sarvas, R., 1973a. Investigations on the annual cycle of development of forest trees; active period. *Finland Metsantutkimuslaitos Julkaisuja*.
- Sarvas, R., 1973b. Investigations on the annual cycle of development of forest trees; autumn dormancy and winter dormancy. *Finland Metsantutkimuslaitos Julkaisuja*.
- Saurer, M., Siegenthaler, U., Schweingruber, F., 1995. The climate-carbon isotope relationship in tree rings and the significance of site conditions. *Tellus B* 47, 320–330. doi:10.1034/j.1600-0889.47.issue3.4.x
- Sauter, J.J., van CLEVE, B., 1994. Storage, mobilization and interrelations of starch, sugars, protein and fat in the ray storage tissue of poplar trees. *Trees* 8, 297–304.
- Saxe, H., Cannell, M.G.R., Johnsen, Ø., Ryan, M.G., Vourlitis, G., 2001. Tree and forest functioning in response to global warming. *New Phytologist* 149, 369–399. doi:10.1046/j.1469-8137.2001.00057.x
- Scartazza, A., Mata, C., Matteucci, G., Yakir, D., Moscatello, S., Brugnoli, E., 2004. Comparisons of $\delta^{13}\text{C}$ of photosynthetic products and ecosystem respiratory CO_2 and their responses to seasonal climate variability. *Oecologia* 140, 340–351. doi:10.1007/s00442-004-1588-1
- Schaber, J., Badeck, F.-W., 2003. Physiology-based phenology models for forest tree species in Germany. *Int J Biometeorol* 47, 193–201. doi:10.1007/s00484-003-0171-5
- Schleser, G., 1999. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in growth rings and leaves: carbon distribution in trees. *Fossil Plants and Spores: Modern Techniques*. Geological Society, London 306–309.

- Schleser, G.H., 1992. ($\delta^{13}\text{C}$) Pattern in a Forest Tree as an Indicator of Carbon Transfer in Trees. *Ecology* 73, 1922–1925. doi:10.2307/1940045
- Schopfer, P., 2006. Biomechanics of plant growth. *American journal of botany* 93, 1415–1425.
- Schrader, J., Baba, K., May, S.T., Palme, K., Bennett, M., Bhalerao, R.P., Sandberg, G., 2003. Polar auxin transport in the wood-forming tissues of hybrid aspen is under simultaneous control of developmental and environmental signals. *PNAS* 100, 10096–10101. doi:10.1073/pnas.1633693100
- Schuetz, M., Smith, R., Ellis, B., 2013. Xylem tissue specification, patterning, and differentiation mechanisms. *J Exp Bot* 64, 11–31. doi:10.1093/jxb/ers287
- Schweingruber, F., Nogler, P., 2003. Synopsis and climatological interpretation of Central European tree-ring sequences. *Botanica Helvetica* 113, 125–143.
- Schweingruber, F.H., 2012. *Tree rings: basics and applications of dendrochronology*. Springer Science & Business Media.
- Schweingruber, F.H., 1996. *Tree rings and environment: dendroecology*. Paul Haupt AG Bern.
- Schweingruber, F.H., 1990. *Anatomy of European woods*. Paul Haupt.
- Scott, A.C., 2010. Charcoal recognition, taphonomy and uses in palaeoenvironmental analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, Charcoal and its use in palaeoenvironmental analysis* 291, 11–39. doi:10.1016/j.palaeo.2009.12.012
- Serdar, B., Demiray, H., 2012. Calcium oxalate crystal types in three oak species (*Quercus* L.) in Turkey. *Turk J Biol* 36, 386–393.
- Shafizadeh, F., Sekiguchi, Y., 1984. Oxidation of chars during smoldering combustion of cellulosic materials. *Combustion and Flame* 55, 171–179. doi:10.1016/0010-2180(84)90025-7
- Sheu, D.D., Kou, P., Chiu, C.H., Chen, M.-J., 1996. Variability of tree-ring $\delta^{13}\text{C}$ in Taiwan fir: Growth effect and response to May–October temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 171–177. doi:10.1016/0016-7037(95)00401-7
- Smith, B.N., Epstein, S., 1971. Two Categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Ratios for Higher Plants. *Plant Physiol.* 47, 380–384. doi:10.1104/pp.47.3.380
- Somerville, C., 2006. Cellulose synthesis in higher plants. *Annu. Rev. Cell Dev. Biol.* 22, 53–78.
- Song, K., Yin, Y., Salmén, L., Xiao, F., Jiang, X., 2014. Changes in the properties of wood cell walls during the transformation from sapwood to heartwood. *J Mater Sci* 49, 1734–1742. doi:10.1007/s10853-013-7860-1
- Soudant, A., Loader, N.J., Bäck, J., Levula, J., Kljun, N., 2016. Intra-annual variability of wood formation and $\delta^{13}\text{C}$ in tree-rings at Hyytiälä, Finland. *Agricultural and Forest Meteorology* 224, 17–29. doi:10.1016/j.agrformet.2016.04.015
- Souza, R.P. de, Ribeiro, R.V., Machado, E.C., Oliveira, R.F. de, Silveira, J.A.G. da, 2005. Photosynthetic responses of young cashew plants to varying environmental conditions. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 40, 735–744. doi:10.1590/S0100-204X2005000800002
- Stahle, D., Griffin, R., Meko, D., Therrell, M., Edmondson, J., Cleaveland, M., Stahle, L., Burnette, D., Abatzoglou, J., Redmond, K., 2013. The ancient blue oak woodlands of California: Longevity and hydroclimatic history. *Earth Interactions* 17, 1–23.
- Sundberg, B., Little, C.A., 1990. Tracheid production in response to changes in the internal level of indole-3-acetic acid in 1-year-old shoots of Scots pine. *Plant physiology* 94, 1721–1727.
- Szpak, P., Metcalfe, J.Z., Macdonald, R.A., 2017. Best practices for calibrating and reporting stable isotope measurements in archaeology. *Journal of Archaeological Science: Reports* 13, 609–616.
- Taiz, L., Zeiger, E., 1998. *Plant Physiology*, 2nd edition. Sinhauser Associates. INC: USA.

- Taiz, L., Zeiger, E., Møller, I.M., Murphy, A., 2015. Plant physiology and development. Sinauer Associates, Incorporated.
- Tans, P.P., Mook, W.G., 1980. Past atmospheric CO₂ levels and the ¹³C/¹²C ratios in tree rings. *Tellus* 32, 268–283. doi:10.1111/j.2153-3490.1980.tb00954.x
- Taylor, A.M., Gartner, B.L., Morrell, J.J., 2002. Heartwood formation and natural durability - a review.
- Tcherkez, G., 2010. Isotopie biologique: introduction aux effets isotopiques et à leurs applications en biologie. Éd. Tec & Doc.
- TenWolde, A., McNatt, J.D., Krahn, L., 1988. Thermal properties of wood and wood panel products for use in buildings. Oak Ridge National Lab., TN (USA); Forest Service, Madison, WI (USA). Forest Products Lab.
- Terral, J.-F., Mengüal, X., 1999. Reconstruction of Holocene climate in southern France and eastern Spain using quantitative anatomy of olive wood and archaeological charcoal. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 153, 71–92. doi:10.1016/S0031-0182(99)00079-6
- Terwilliger, V.J., Kitajima, K., Le Roux-Swarthout, D.J., Mulkey, S., Wright, S.J., 2001. Intrinsic water-use efficiency and heterotrophic investment in tropical leaf growth of two Neotropical pioneer tree species as estimated from $\delta^{13}\text{C}$ values. *New Phytologist* 152, 267–281. doi:10.1046/j.0028-646X.2001.00252.x
- Théry-Parisot, I., 2001. Economie des combustibles au paléolithique: expérimentation, taphonomie, anthracologie. CNRS.
- Théry-Parisot, I., Chabal, L., Chrzavzez, J., 2010. Anthracology and taphonomy, from wood gathering to charcoal analysis. A review of the taphonomic processes modifying charcoal assemblages, in archaeological contexts. *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology* 291, 142–153.
- Théry-Parisot, I., Chabal, L., Ntinou, M., Bouby, L., Carré, A., 2008. Du bois aux charbons de bois, approche expérimentale de la combustion. Taphonomie de la combustion, des résidus organiques et des structures de combustion en contexte archéologique. Actes de la table ronde 27–29.
- Théry-Parisot, I., Dufraisse, A., Chrzavzez, J., Henry, A., Paradis-Grenouillet, S., 2011. Charcoal analysis and wood diameter: inductive and deductive methodological approaches for the study of firewood collecting practices. *Sagvntum Extra* 11, 31–32.
- Thygesen, A., Oddershede, J., Lilholt, H., Thomsen, A.B., Ståhl, K., 2005. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. *Cellulose* 12, 563. doi:10.1007/s10570-005-9001-8
- Todaro, L., Dichicco, P., Moretti, N., D’Auria, M., 2013. Effect of Combined Steam and Heat Treatments on Extractives and Lignin in Sapwood and Heartwood of Turkey Oak (*Quercus cerris* L.) Wood. *BioResources* 8, 1718–1730. doi:10.15376/biores.8.2.1718-1730
- Treydte, K., Schleser, G.H., Schweingruber, F.H., Winiger, M., 2001. The climatic significance of $\delta^{13}\text{C}$ in subalpine spruces (Lötschental, Swiss Alps). *Tellus B* 53.
- Turekian, V.C., Macko, S., Ballentine, D., Swap, R.J., Garstang, M., 1998. Causes of bulk carbon and nitrogen isotopic fractionations in the products of vegetation burns: laboratory studies. *Chemical Geology* 152, 181–192. doi:10.1016/S0009-2541(98)00105-3
- Turney, C.S.M., Wheeler, D., Chivas, A.R., 2006. Carbon isotope fractionation in wood during carbonization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 960–964. doi:10.1016/j.gca.2005.10.031

- Vaiglova, P., Snoeck, C., Nitsch, E., Bogaard, A., Lee-Thorp, J., 2014. Impact of contamination and pre-treatment on stable carbon and nitrogen isotopic composition of charred plant remains. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 28, 2497–2510. doi:10.1002/rcm.7044
- Vernet, J., 1976. La végétation pendant le Post-Glaciaire: apport des charbons de bois. *La préhistoire française* 2, 95–103.
- Vernet, J.L., 1973. Etude sur l'histoire de la végétation du sud-est de la France au Quaternaire, d'après les charbons de bois principalement. Université des sciences et techniques, Laboratoire de paléobotanique.
- Vernet, J.-L., Pachiaudi, C., Bazile, F., Durand, A., Fabre, L., Heinz, C., Solari, M.-E., Thibeault, S., 1996. Le $\delta^{13}\text{C}$ de charbons de bois préhistoriques et historiques méditerranéens, de 35 000 BP à l'actuel. Premiers résultats. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes* 323, 319–324.
- Vitasse, Y., Delzon, S., Dufrière, E., Pontailier, J.-Y., Louvet, J.-M., Kremer, A., Michalet, R., 2009. Leaf phenology sensitivity to temperature in European trees: do within-species populations exhibit similar responses? *Agricultural and forest meteorology* 149, 735–744.
- Vogel, J., 1978. Recycling of carbon in a forest environment. *Oecologia Plantarum* 13, 89–94.
- Walcroft, A.S., Silvester, W.B., Whitehead, D., Kelliher, F.M., 1997. Seasonal Changes in Stable Carbon Isotope Ratios within Annual Rings of *Pinus radiata* Reflect Environmental Regulation of Growth Processes. *Functional Plant Biol.* 24, 57–68. doi:10.1071/pp96025
- Walther, G.-R., Post, E., Convey, P., Menzel, A., Parmesan, C., Beebee, T.J.C., Fromentin, J.-M., Hoegh-Guldberg, O., Bairlein, F., 2002. Ecological responses to recent climate change. *Nature* 416, 389–395. doi:10.1038/416389a
- Waterhouse, J.S., Switsur, V.R., Barker, A.C., Carter, A.H.C., Hemming, D.L., Loader, N.J., Robertson, I., 2004. Northern European trees show a progressively diminishing response to increasing atmospheric carbon dioxide concentrations. *Quaternary Science Reviews, Isotopes in Quaternary Paleoenvironmental reconstruction* 23, 803–810. doi:10.1016/j.quascirev.2003.06.011
- Weigl, M., Grabner, M., Helle, G., Schleser, G.H., Wimmer, R., 2008. Characteristics of radial growth and stable isotopes in a single oak tree to be used in climate studies. *Science of The Total Environment* 393, 154–161. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.12.016
- Weigl, M., Grabner, M., Helle, G., Schleser, G.H., Wimmer, R., 2007. Variability of latewood-widths and -stable isotope ratios in a sessile oak tree (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.). *Dendrochronologia, EuroDendro 2005: Humans and Environment* EuroDendro 2005: Humans and Environment 24, 117–122. doi:10.1016/j.dendro.2006.10.003
- Wiedemeier, D.B., Abiven, S., Hockaday, W.C., Keiluweit, M., Kleber, M., Masiello, C.A., McBeath, A.V., Nico, P.S., Pyle, L.A., Schneider, M.P.W., Smernik, R.J., Wiesenberger, G.L.B., Schmidt, M.W.I., 2015. Aromaticity and degree of aromatic condensation of char. *Organic Geochemistry* 78, 135–143. doi:10.1016/j.orggeochem.2014.10.002
- Williams, J.W., Shuman, B.N., Webb, T., Bartlein, P.J., Leduc, P.L., 2004. Late-Quaternary Vegetation Dynamics in North America: Scaling from Taxa to Biomes. *Ecological Monographs* 74, 309–334. doi:10.1890/02-4045
- Wilson, A.T., Grinsted, M.J., 1977. $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ in cellulose and lignin as palaeothermometers. *Nature* 265, 133–135. doi:10.1038/265133a0
- Wurster, C.M., McBeath, A.V., Bird, M.I., 2015. The carbon isotope composition of semi-labile and stable pyrogenic carbon in a thermosequence of C3 and C4 derived char. *Organic Geochemistry* 81, 20–26. doi:10.1016/j.orggeochem.2015.01.008

- Xu, L., Baldocchi, D.D., 2003. Seasonal trends in photosynthetic parameters and stomatal conductance of blue oak (*Quercus douglasii*) under prolonged summer drought and high temperature. *TREE PHYSIOLOGY-VICTORIA*- 23, 865–878.
- Young, G.H.F., Bale, R.J., Loader, N.J., Mccarroll, D., Nayling, N., Vousden, N., 2012. Central England temperature since AD 1850: the potential of stable carbon isotopes in British oak trees to reconstruct past summer temperatures. *J. Quaternary Sci.* 27, 606–614. doi:10.1002/jqs.2554
- Zhang, Y., Wilmking, M., 2010. Divergent growth responses and increasing temperature limitation of Qinghai spruce growth along an elevation gradient at the northeast Tibet Plateau. *Forest Ecology and Management* 260, 1076–1082. doi:10.1016/j.foreco.2010.06.034
- Zhao, M., Running, S.W., 2010. Drought-Induced Reduction in Global Terrestrial Net Primary Production from 2000 Through 2009. *Science* 329, 940–943. doi:10.1126/science.1192666
- Zheng, P., Aoki, D., Matsushita, Y., Yagami, S., Fukushima, K., 2014a. Lignification of ray parenchyma cells in the xylem of *Pinus densiflora*. Part II: Microchemical analysis by laser microdissection and thioacidolysis. *Holzforschung* 68, 907–913. doi:10.1515/hf-2013-0232
- Zheng, P., Aoki, D., Yoshida, M., Matsushita, Y., Imai, T., Fukushima, K., 2014b. Lignification of ray parenchyma cells in the xylem of *Pinus densiflora*. Part I: Microscopic investigation by POM, UV microscopy, and TOF-SIMS. *Holzforschung* 68, 897–905. doi:10.1515/hf-2013-0231
- Zhong, R., Ye, Z.-H., 2001. Secondary Cell Walls, in: eLS. John Wiley & Sons, Ltd.

Annexes

Annexe 1

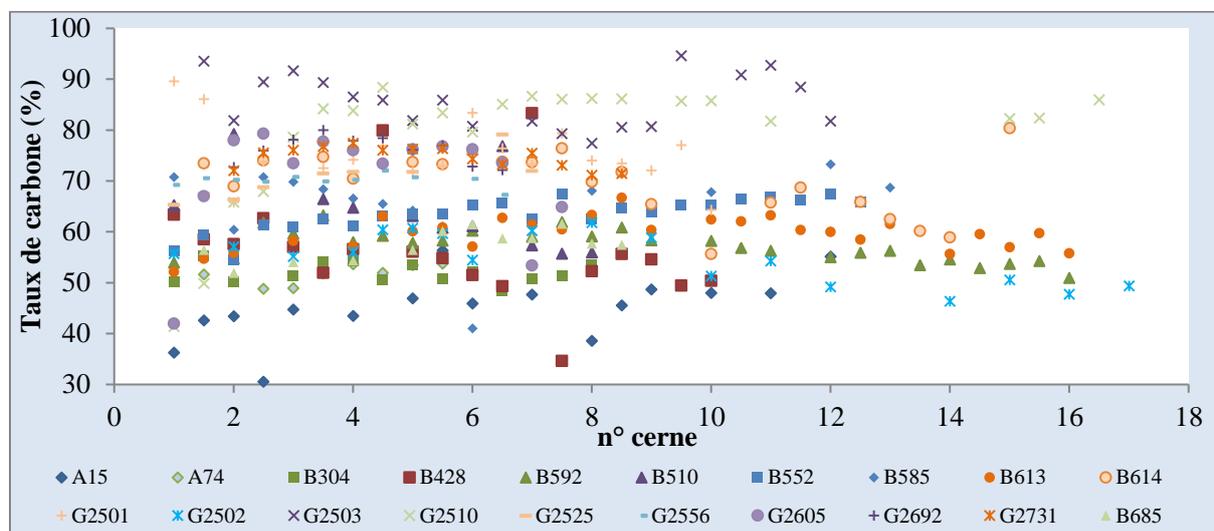


Figure 145- Taux de carbone en fonction du numéro de cerne, tous les premiers cernes ont été normalisé cerne 1.

Le taux de carbone des charbons archéologiques, présenté chronologiquement, montre une relative stabilité le long des charbons. Aucun effet de cœur n'est observable. Ces courbes sont proches de celles observées sur les charbons expérimentaux B2 et B3 et semblent indiquer que les carbonisations expérimentales sont représentatives des foyers domestiques.

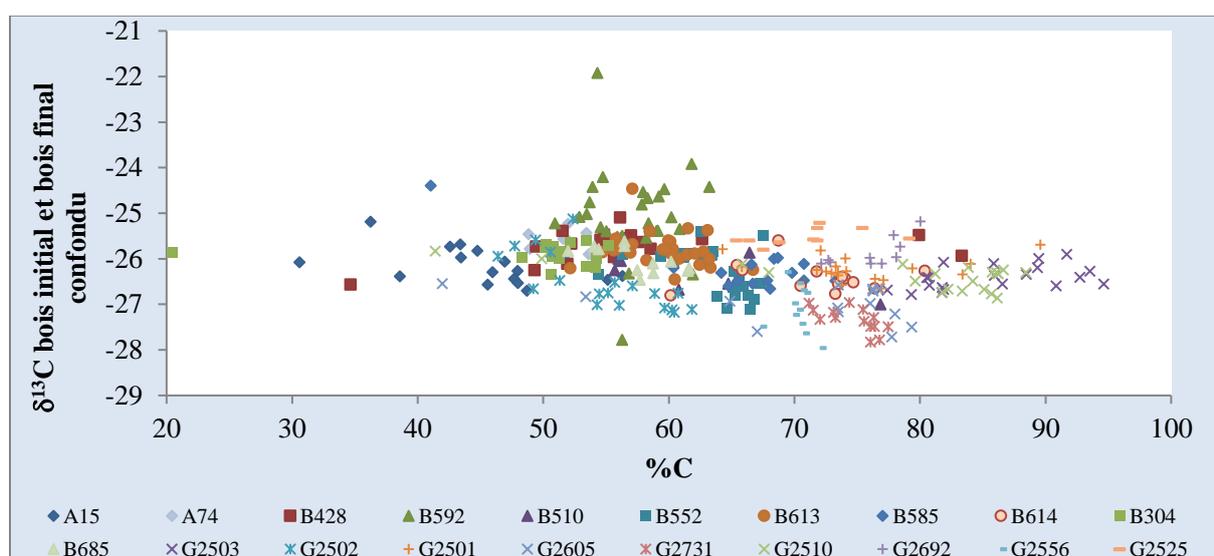


Figure 146- $\delta^{13}\text{C}$ des charbons archéologiques en fonction du taux de carbone.

Cette figure indique que, pris individuellement charbon par charbon, le $\delta^{13}\text{C}$ et le taux de carbone ne sont pas corrélés contrairement à ce qui a été observé lors de la prise en compte de l'ensemble des charbons de la couche A/B ou de l'ensemble sur les deux couche A/B et G. Ceci

va dans le sens que ces deux paramètres ne varient pas de la même façon lors d'une carbonisation.

Annexe 2

Nom	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)	H/C	O/C	
					20,71			
A	3,74	57,31	2,91	0,47	21,45	0,61	0,28	ABNT
B	0,86	64,24	2,96	-	20,59	0,55	0,24	ABNT
B	0,82	60,49	2,58	-	21,52	0,51	0,27	ABNT
C	-	71,35	2,36	-	15,40	0,40	0,16	ABT
C	-	70,93	2,25	-	16,10	0,38	0,17	ABT
D	-	68,37	3,00	-	20,10	0,53	0,22	ABT
D	-	66,62	2,80	-	17,57	0,50	0,20	ABT

Résultats des analyses élémentaires de carbone, oxygène, azote et hydrogène sur des échantillons de charbons A/B avant traitement (ABNT) et après traitement (ABT). Le traitement n'a pas d'effet significatif sur les valeurs d'oxygène et d'hydrogène.

Résumé

Les charbons de bois trouvés en contexte archéologique permettent de reconstituer les couverts forestiers passés et les pratiques sylvicoles associées. Le $\delta^{13}\text{C}$ de ces charbons a été utilisé pour des reconstructions paléoclimatiques, cependant ses variations peuvent aussi être dues à la carbonisation. Afin de mieux contraindre, à l'échelle du cerne, les variations du $\delta^{13}\text{C}$ du bois dues à la carbonisation, des carbonisations ont été faites avec des échantillons de chêne caducifoliés en conditions proches des foyers domestiques. Une diminution du $\delta^{13}\text{C}$ après la carbonisation a été observée. Cet effet est très variable, notamment en fonction du compartiment du bois considéré (aubier, duramen, bois initial, bois final). Ces mesures de $\delta^{13}\text{C}$ ont été complétées par celles du taux de carbone montrant qu'il ne varie pas parallèlement au $\delta^{13}\text{C}$. De ce fait l'utilisation, prônée par certains travaux, du taux de carbone pour évaluer les variations de $\delta^{13}\text{C}$ suite à la carbonisation n'est pas pertinente. Cependant, les variations cerne à cerne et intracerne du $\delta^{13}\text{C}$ ne sont pas significativement affectées par la carbonisation, et des reconstructions climatiques à partir du $\delta^{13}\text{C}$ de bois carbonisés paraissent donc envisageables.

Afin de tester cette approche cerne à cerne, plusieurs charbons archéologiques issus du site Néolithique de Chalain, dont les paléoclimats étaient bien documentés, ont été échantillonnés. Cette approche a été couplée à des mesures dendro-anthracologiques (largeurs des cernes, proportion du bois final, rayon de courbure et proportion de vaisseaux avec des thyllés) afin de mieux comprendre les variations de $\delta^{13}\text{C}$ mesurées, et de tenter de les coupler aux pratiques sylvicoles. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ sont en accord avec les paléoclimats déjà inférés et les variations intra-cerne, ou saisonnières, de $\delta^{13}\text{C}$ révèlent que la période froide était caractérisée par des saisons plus contrastées. Les mesures dendro-anthracologiques ont permis, entre autres, de préciser les variations de $\delta^{13}\text{C}$ entre les différents compartiments du bois et de proposer une interprétation concernant les variations des pratiques sylvicoles en lien avec le climat.

En conclusion, la carbonisation oxygénée provoque un abaissement des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du bois mais n'empêche pas les reconstructions paléo-climatiques à partir de leurs variations, notamment saisonnières, mesurées sur des charbons archéologiques.

Mots clefs

Charbon, $\delta^{13}\text{C}$, climat, contrastes saisonniers, bois, carbone, carbonisation, chêne, dendro-anthracologie

Abstract

Archeological charcoals are used for reconstructing past woodland vegetation and the related historical forest practices. Charcoals $\delta^{13}\text{C}$ are used for paleoclimate reconstructions. To better constrain the use of $\delta^{13}\text{C}$, we investigated the effect of oxygenated carbonization on ring scale $\delta^{13}\text{C}$ variations in oak wood. Results showed a significant decrease of $\delta^{13}\text{C}$ values after carbonization. This effect, however, is highly variable according to the wood compartment considered: heartwood, sapwood, earlywood, or latewood. Carbon content measurements do not exhibit the same variations along oxygenated carbonization as observed with $\delta^{13}\text{C}$. Therefore, the use of carbon content for evaluating carbonization effects on $\delta^{13}\text{C}$, which is proposed by some authors, is not appropriate. Interannual and seasonal $\delta^{13}\text{C}$ variations, however, are not significantly affected by oxygenated carbonization. Thus, paleoclimate reconstruction from charcoals $\delta^{13}\text{C}$ appears possible.

To test both ring scale variations, archeological charcoals were sampled from a climatically well documented Neolithic site of Chalain. Several dendro-anthracological parameters (latewood proportion, duraminization, charcoal-pith distance estimation) were characterized for a better understanding of $\delta^{13}\text{C}$ variations, in order to integrate historical woodland practices and the climatic interpretations. Charcoal tree-rings exhibited width and $\delta^{13}\text{C}$ significantly different between the two studied periods, in agreement with previously inferred climatic difference. Intra-ring $\delta^{13}\text{C}$ suggested that the cool and moist climatic period also corresponded to higher seasonal contrast than the dryer climatic period. Dendro-anthracological parameters allow better understanding of $\delta^{13}\text{C}$ variations between wood compartments and provide information on past woodland exploitations

To conclude, oxygenated carbonizations induce a decrease in wood $\delta^{13}\text{C}$ values, but do not prevent the paleoclimate interpretations of $\delta^{13}\text{C}$ variations in archeological charcoals.

Key words

Charcoals, $\delta^{13}\text{C}$, climate, seasonal contrasts, wood, carbon, carbonization, oak, dendro-anthracology.