



HAL
open science

Les amas coquilliers du site Imiwaia I (Canal Beagle, Argentine). Étude des coquilles *Mytilus edulis* au moyen de la FTIR-ATR

Fernando Marte, Amandine Péquignot

► **To cite this version:**

Fernando Marte, Amandine Péquignot. Les amas coquilliers du site Imiwaia I (Canal Beagle, Argentine). Étude des coquilles *Mytilus edulis* au moyen de la FTIR-ATR. *L'anthropologie*, 2013, 117 (2), pp.135-160. 10.1016/j.anthro.2013.02.004 . hal-02185498

HAL Id: hal-02185498

<https://hal.science/hal-02185498>

Submitted on 16 Jul 2019

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.

Les amas coquilliers du site Imiwaia I (Canal Beagle, Argentine). Étude des coquilles *Mytilus edulis* au moyen de la FTIR-ATR

*Shellmidden of Imiwaia I site (Beagle Channel, Argentina).
Study of Mytilus edulis shell with FTIR-ATR*

Fernando Marte^a, Amandine Péquignot^{b,*}

^a Instituto de Investigaciones sobre el Patrimonio Cultural, Universidad Nacional de San Martín,
Benito Quinquela Martín 1784, 1296 Buenos Aires, Argentine

^b UMR 208 PALOC Patrimoines Locaux (IRD/MNHN), Muséum national d'Histoire naturelle,
département Hommes, natures, sociétés, 36, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, CP 22, 75231 Paris cedex 05,
France

Résumé

Cet article présente les conclusions d'une partie des recherches portant sur les coquilles de *Mytilus edulis* provenant d'un amas coquilliers ou « conchales » du site Imiwaia I sur les bords du canal Beagle en Argentine. Notre objectif principal a été d'apporter un complément d'informations sur la méthode de préparation des bivalves par les chasseurs-cueilleurs-pêcheurs marins dans leur alimentation (~6400 BP). Le projet s'est concentré sur l'analyse comparative de moules *M. edulis* modernes collectées dans la région et ouvertes par différentes méthodes, et celles extraites du site archéologique Imiwaia I. L'analyse de la structure inorganique des deux couches constituantes des valves (calcite et aragonite) a permis de conclure sur la technique d'ouverture employée et des paramètres de conservation qu'offre l'amas coquilliers. Au cours de cette étude, nous avons travaillé à partir d'une approche pluridisciplinaire d'informations historiques, ethnographiques, archéologiques et chimiques afin de mieux comprendre et interpréter la méthodologie d'ouverture des bivalves et de leur effet sur l'état de conservation des informations portées par les spécimens archéologiques.

© 2013 Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Mots clés : Coquilliers ; *Mytilus edulis* ; Aragonite ; Calcite ; FTIR-ATR ; Chasseurs-cueilleurs-pêcheurs marins

* Auteur correspondant.

Adresses e-mail: fmarte@unsam.edu.ar (F. Marte), apeq@mnhn.fr (A. Péquignot).

Abstract

This article presents a part of conclusions of a research concerning the *Mytilus edulis* shells coming from a shellmidden or “conchales” of Imiwaia I site on the edges of the Beagle channel in Argentina. Our main objective was to bring further information on the method of preparation of bivalves by canoe hunter-gatherer-fishers for their alimentation (~6400 BP). The project concentrated on the comparative analysis of modern *M. edulis* valves collected in the region and opened by various methods, and those excavated from the archeological site Imiwaia I. The analysis of the inorganic structure of both layers of valves (calcite and aragonite) allowed to conclude on the opening technique employed and the parameters of preservation offered by the shellmidden. During the development of the study, we worked from a multidisciplinary approach of historical, ethnographical, archaeological and chemical information to better understand and interpret the opening methodology of bivalves and their effect on the state of preservation of the information carried by the archaeological specimens.

Keywords: Shellmiddens; *Mytilus edulis*; Aragonite; Calcite; FTIR-ATR; Canoe hunter-gatherer-fisher

1. Introduction

À l'extrême sud du continent américain, dans l'archipel du Cap Horn et sur les rives de l'actuel canal Beagle, vivait depuis plus de 6400 ans une population de chasseurs-marins-nomades se déplaçant en canot à travers les fjords et les différents canaux (Fig. 1). L'histoire de ces peuples a été largement méconnue du fait qu'ils n'ont laissé ni bâti ni écrit. Le canal Beagle, malgré qu'il soit une zone climatiquement dure – mais non hostile – est un lieu d'adaptations



Fig. 1. Carte de situation de l'Argentine en Amérique du sud (droite) et du site Imiwaia en Patagonie (gauche).
Localization of Argentina in South America (right) and Imiwaia site in Patagonia (left).

particulières de l'homme à un environnement littoral, mises à jour par d'abondants récits de voyageurs-naturalistes, d'ethnologues et d'archéologues.

Pendant de nombreuses années, les populations ont été dénommées « Fuégiens » en écho à la cartographie qui regroupait cette zone géographique sous l'appellation « Tierra del Fuego » (Terre de Feu). Les premiers témoignages relatifs à ces « nomades de la mer » datent du xvii^e siècle, avec notamment Waalbeek (1643), puis Cook (1774), Forster (1778) et Weddell (1825) entre autres (in Orquera et Piana, 1995). Les nombreuses expéditions naturalistes du xix^e siècle complètent ces récits ; on peut citer le navigateur anglais Robert Fitz-Roy (1805–1865) qui réalise différents voyages dans cette région comme capitaine du navire *HMS Beagle* : un premier en 1830 et un second en 1833 qui comptait parmi ses membres le naturaliste Charles Darwin (Orquera et Piana, 1995). Ou encore, le missionnaire anglican Thomas Bridges (1822–1898) qui relate dans différents articles les coutumes et les mœurs des Fuégiens et qui édite également un dictionnaire Yahgan-Anglais contenant pas moins de 32 000 mots (Bridges, 2010). À la fin du xix^e siècle, Paul Daniel Hyades (1847–1919), médecin et chargé des collections d'histoire naturelle de la « Mission Scientifique du Cap Horn » sur *la Romanche* (1882–1883) dirigée par le commandant Louis Ferdinand Martial, étudie les populations fuégiennes et fait appel à la photographie pour documenter ses observations ethnologiques et anthropologiques. Les travaux d'Hyades font l'objet d'articles dans la *Revue d'Ethnographie* et dans le *Bulletin de la Société d'Anthropologie* (voir également Hyades et Deniker, 1891), et sont illustrés par des tirages sur papier albuminé des plaques de verre négatives prises par Doze et Payen. Ces dernières avaient été déposées et conservées jusqu'à peu aux Ministères de la Marine et de l'Instruction Publique, ainsi que dans les bibliothèques Nationale, du Muséum (Laboratoire d'anthropologie du Musée de l'Homme) et de l'Institut (Chapman et al., 1995). C'est à cette période de la fin du xix^e siècle qu'une nette distinction est faite au sein du groupe connu sous le nom de Fuégiens avec, d'une part, les chasseurs terrestres de la Terre de Feu (les *Shelknam* ou *Ona*) et, d'autre part, les populations maritimes des îles. Ces dernières sont réparties en deux sous-groupes selon leur localisation géographique : les *Alakaluf* à l'ouest et au nord-ouest de la Terre de Feu, et les *Yámana* à l'extrême sud (Chapman et al., 1995). Cette distinction au sein de la population fuégienne avait déjà été ébauchée par Fitz-Roy (1839), puis confirmée par Bridges (1884). Le prêtre et ethnologue autrichien Martin Gusinde (1886–1969) mena également différentes expéditions dans la région au cours desquelles il eut l'opportunité de vivre au sein des populations *Shelknam* (1918–1919), *Yámana* (1919–1922) et auprès des *Alakaluf* (1923–1924). Il détermina alors cinq groupes dialectaux au sein des *Yámana* : les *Wakimaala*, les *Utamaala*, les *Inalumaala*, les *Yeskumaala*, et les *Ilalumaala* (Gusinde, 1986). Cette classification est toute relative car il demeure que la dimension du territoire que couvrent ces populations est très particulière et englobe des entités géographiques très différentes (îles, fjords, baies, canaux). Dans le cadre des études de ces populations, il faut également citer les travaux de l'anthropologue franco-américaine Anne Chapman (1922–2010), disciple de Claude Lévi-Strauss, qui travailla au Musée de l'Homme et étudia dès les années 1960 les dernières personnes ayant eu des ascendants (mère ou père) issus des peuples *Shelknam* et *Yámana* (Chapman, 1977, 1987, 1990, 2008). Ce n'est que récemment que des recherches archéologiques ont été menées. Depuis 1975, cette région du globe, et plus particulièrement la région argentine du canal Beagle, fait l'objet de nombreuses campagnes de fouilles archéologiques grâce au Beagle Channel Archaeological Project (BCAP) (Piana et Orquera, 2009) dont les sites sont ici présentés par ordre alphabétique (Fig. 1) : Ajej (Piana et al., 2008), Heshkaia (Zangrando, 2010), Imiwaia I (Orquera et Piana, 2005b), Lanashuaia (Piana et al., 2000), Lancha Packewaia (Orquera et al., 1978 ; Orquera et Piana, 1993–1994, 1995) ; Mischiúen -I (Piana et al., 2004), Shamakush I (Orquera et Piana, 1996) -VIII

(Piana et Vázquez, 2005) et Túnel -I (Orquera et Piana, 1986–1987), -II (Piana et Canale, 1993–1994) -VII (Orquera et Piana, 1999b ; Estevez et Vila, 1995 ; Briz et al., 2011) entre autres. La particularité de ces sites est d’être en grande majorité des amas coquilliers.

2. Les amas coquilliers (*los conchales*)

2.1. *Présentation*

Le terme de « coquillier » définit un *cultural deposit of which the principal visible constituent is shell* (Waselkov, 1987 : 95), c’est-à-dire un site archéologique visible, riche en coquilles qu’elles proviennent de bivalves, de gastéropodes ou d’autres mollusques. Les « shell midden » pour les Anglo-saxons, les « sambaquis » au Brésil, les « concheros » au Venezuela ou les « conchales » en Argentine, ont suscité un réel intérêt des archéologues qu’à partir des années 1850 avec notamment le travail du Danois J.J. Asmussen Worsaae (1821–1885). Ce dernier convint le zoologiste J. Steenstrup (1813–1897) et le géologue J. Forchhammer (1794–1865) à former une commission interdisciplinaire sous l’égide de l’Académie des Sciences Danoise (Fischer et Kristiansen, 2002) dans le but d’étudier des sites danois, non comme des lits classiques de coquilles, mais comme des « déchets de cuisine » qu’il nomme « *køkkenmødding* » (Ceci, 1984 ; Waselkov, 1987 ; Álvarez et al., 2011). Au début du xx^e siècle, l’intérêt et le développement des études scientifiques des coquilliers sont à mettre au compte de la *California School of Midden Analysis* avec les travaux d’Uhle (1907) poursuivis par Nelson (1909, 1910) et Gifford (1916) proposant de nouvelles méthodologies d’étude mettant en avant l’approche culturelle des amas coquilliers et distinguant clairement les accumulations naturelles de celles anthropologiques (Ambrose, 1967 ; Waselkov, 1987 ; Mason et al., 1998). Ainsi, Bailey (1975, 1977) et Meehan (1977, 1982) fournissent, à partir de leurs études ethnographiques et archéologiques, des informations précieuses tant sur l’aspect de la collecte des coquillages que sur la formation des coquilliers. Selon les régions du globe et les périodes étudiées, les coquilliers présentent des formes et des volumes très variables. Différentes approches et classifications ont été tentées prenant en compte l’aspect quantitatif et/ou qualitatif des dépôts (Nelson, 1909 ; Gifford, 1916 ; Bowdler, 1983, 2006 ; Ceci, 1984 ; Waselkov, 1987 ; Claassen, 1991 ; Stein, 1992 ; Orquera et Piana, 2000, 2001a ; Thompson et Worth, 2011), la présence ou non d’artefacts liés à des activités humaines, leur position géographique sur les rives (Claassen, 1991 ; Andersen, 1993), la structure (Uhle, 1907), leur présence liée uniquement à des déchets alimentaires (Claassen, 1998). Dupont (2003) élabore pour le cas de la façade Atlantique française une classification basée sur la position de ces rejets par rapport au substrat : en relief (faible à élevé) ou en dépôt (en fosse ou non). L’auteur emploie le terme de « lit coquillier » pour définir le dépôt des coquilles en couches horizontales successives, tandis que les termes « d’amas » et de « dépôts coquilliers » réfèrent à un aspect plus massif du rejet et à son volume. Personnellement, nous emploierons dans cet article le terme d’« amas coquilliers » à l’instar de Legoupil (1996 : 39) qui met en synonymie « amas coquillier » et le terme argentin « *conchal* ».

2.2. *Les conchales fuégiens et la présence humaine*

Les *conchales* jalonnent les côtes patagoniennes, principalement sur les deux rives du détroit de Magellan et les côtes pacifiques, depuis l’île de Chiloé à l’archipel du Cap Horn. Mais, la plus importante concentration d’amas coquilliers dans la région demeure le canal Beagle (Orquera et al., 2011). Contrairement aux autres coquilliers dans le reste du monde, l’étude des *conchales* a

suscité un intérêt tardif, peut être dû à l'attention toute relative aux derniers groupes aborigènes peuplant ces régions (Gordillo et Hirsch, 2003). Amorcées par les études de Lothrop (1928), l'archéologie de la Terre de Feu débute réellement avec les fouilles successives (1932–1937) de l'américain Junius Bird (1938, 1946). Ce dernier estimait les occupations côtières à deux millénaires (Legoupil, 1995). Ce n'est que récemment que l'occupation humaine dans la région a été datée par la présence de traces lithiques laissées par des chasseurs dans la couche S du site Imiwaia I (7840 ± 50 B.P.) visiblement non liés à l'activité côtière (Piana et Orquera, 2009). Selon des caractéristiques économiques et géo-topographiques, Legoupil (1995) distingue dans la région deux types de sites pour ces chasseurs-cueilleurs-marins. D'une part, des « camps de base » dont le système économique est basé sur la constance et la facilité d'obtenir des ressources alimentaires tout au long de l'année comme par exemple les coquillages. Et d'autre part, « des camps temporaires » dont les ressources sont plus aléatoires et dépendantes essentiellement des saisons. Faisant écho, Orquera et Piana (2005b, 2009) distinguent trois catégories d'adaptation : côtière, maritime, et littorale grâce à laquelle ils qualifient les sociétés dépendant des ressources côtières et se déplaçant activement par navigation le long de la côte – rarement dans les eaux ouvertes de l'océan. Depuis $\sim 6,5$ ka B.P. jusqu'à la fin du XIX^e siècle, les chasseurs-cueilleurs-pêcheurs de la zone du canal Beagle ont développé des stratégies économiques afin d'exploiter les ressources offertes par l'environnement littoral comme en attestent les nombreux amas coquilliers dans la région (Orquera et Piana, 1995, 1999b, 2009 ; Orquera et al., 2011 ; Saxon, 1979). De nombreuses publications additionnelles ont été référencées sur des aspects particuliers de ces amas coquilliers comme par exemple leur sédimentologie, la technologie, l'archéofaune présente etc. Des études plus récentes sur la composition de ces *conchales* (Orquera et Piana, 2000, 2001a), complétées par l'analyse du contenu (Orquera et Piana, 2009 ; Zangrando, 2009b ; Tivoli et Zangrando, 2011), ont montré la présence de restes de mammifères marins et terrestres, de poissons et d'oiseaux marins. À partir de ces *conchales*, des scénarios socioéconomiques ont été émis, démontrant l'application de stratégies adéquates face à cet environnement particulier, avec des changements perceptibles mais non-considérables au cours du temps (Orquera, 2005 ; Orquera et Piana, 2009 ; Zangrando, 2009b ; Tivoli et Zangrando, 2011). Les items culturels (comme des dents humaines, des têtes de harpon, des grattoirs, des perles de collier faites avec des os d'oiseau et des coquilles, des os taillés, des ciseaux réalisés à partir d'os de mammifère marins etc.) sont présents au niveau des couches (M et K) du site d'Imiwaia I ou du site Túnel I (D et E) (Orquera et Piana, 1999b, 2009). Parmi les plus anciens restes humains découverts dans la région du canal Beagle, une molaire (IMI 384) provenant d'Imiwaia I a été datée à 5870 ± 145 B.P. (Orquera et Piana, 2000, 2001a ; Macchiarelli et al., 2006).

2.3. Conchales du site Imiwaia I

Imiwaia I ($54^{\circ}52,38'S-67^{\circ}17,75'W$), le site de notre étude, est localisé sur les terres de l'Estancia Harberton dans l'intérieur de la baie de Cambaceres, à 53,6 km Est du site du Túnel I (Fig. 1). Contrairement à ce dernier, localisé sur une portion de falaise, Imiwaia est un environnement morainique de topographie plus lisse et de côtes assez boueuses (Orquera et Piana, 2009). Ce site d'amas coquilliers a été étudié par Orquera et Piana (Orquera et Piana, 1999b, 2001a, b, 2005a, 2009 ; Piana et Orquera, 2009) et d'autres (Zangrando, 2009b ; Tivoli et Zangrando, 2011). Les *conchales* d'Imiwaia I sont de forme annulaire, vraisemblablement formés autour de huttes circulaires (Fig. 2). Un total de 56 m^2 a été étudié sur ce site, dont $34,47 \text{ m}^3$ ont été extrait présentant une importante densité de coquilles dont nous détaillerons la



Fig. 2. Site de fouilles d'un amas coquillier circulaire d'Imiwaia I.
 Site excavation of an annular shell midden: the Imiwaia I site.

©Orquera et Piana.

composition générale ultérieurement. Une datation des différentes couches a été réalisée sur charbon végétal (Orquera, pers. com., Tableau 1).

La base des fouilles se situe à 4m60 au-dessus de l'actuel niveau de la mer. Les études suggèrent que l'environnement biologique et climatique était assez stable durant l'Holocène. Le canal Beagle est une vallée glacière qui fut inondée par la mer il y a ~8000 ans (Rabassa et al., 1986 in Orquera et Piana, 2009). En raison de l'emplacement géographique du site, après la dernière glaciation le climat de la Terre de Feu a été en grande partie sous l'influence des eaux océaniques environnantes. Des analyses isotopiques ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$) réalisées à partir de coquilles archéologiques de *Mytilus*, indiquent que la température annuelle moyenne de la surface de mer

Tableau 1

Datations des différentes couches stratigraphiques du site Imiwaia I (Canal Beagle) et coquilles *M. edulis* étudiées.
 Dating of the various stratigraphic layers of Imiwaia I site (Beagle Channel) and *M. edulis* shells studied.

Couches stratigraphiques de l'amas coquilliers Imiwaia I	Datation C ¹⁴ (BP) Charbon végétal (Orquera, pers. com.)	Coquilles archéologiques <i>M. edulis</i> étudiées
B	1580 ± 50 (ENEA 878), 1500 ± 40 (ENEA 882)	
D	3100 ± 70 (ENEA 892), 2990 ± 50 (ENEA 887)	
K	5840 ± 44 (AA 86509), 5710 ± 50 (ENEA 880)	K85, K222
L		L6, L40
M	5950 ± 50 (AA 78550), 5750 ± 170 (AC 1852)	M80, M85
R	6390 ± 50 (AA 78549)	RV

était entre 4 °C et 7 °C (Obelic et al., 1998). À cette époque, l'environnement était plus ouvert avec une présence importante d'arbres élevés du genre *Nothofagus* comme le hêtre de Magellan ou « guindo » (*N. betuloides*) et le hêtre de la Terre de Feu, appelé également le « lenga » (*N. pumilio*), un type arbustif au feuillage persistant le *Drimys* de Winter ou cannelle de Magellan (*Drimys winteri*) dont l'écorce contient une résine aromatique, ainsi qu'une abondance de graminées et *tubuliflora* (Orquera et Piana, 1999a,b). Les premières fouilles archéozoologiques d'Imiwaia I effectuées par Orquera et Piana montrent la présence abondante de guanacos (*Lama guanicoe*), de vertébrés marins comme l'otarie à fourrure australe (*Arctocephalus australis*), des otaries (*Otaria flavescens*) ainsi que divers oiseaux comme des cormorans (*Phalacrocorax albiventer*), des pingouins (*Spheniscus magellanicus*), des albatros (*Diomedea* sp.) et plus généralement la famille des Anatidae (canards et oies). Du fait de sa localisation proche du rivage, d'autres ressources maritimes sont très présentes, comme les sardines (*Clupeidae* sp.) et les merlus (*Macruronus magellanicus*) représentant 760 os/m³ de coquillier extrait des couches K, L et M, et également des petits poissons comme les *Notothenidae* pour plus d'une centaine d'os par m³ (Zangrando, 2009a). Par ailleurs, le site montre un pourcentage élevé (15 %) d'outils lithiques à surfaces lisses ou piquées, ainsi qu'une très grande quantité d'outils en os (49 %) prouvant l'utilisation des ressources animales par la population.

2.4. *Mytilus* et les Yámana

Les *conchales* d'Imiwaia I présentent une importante densité de coquilles (108 ± 25 individus par dm³) composés à 90 % de moules (*Mytilus edulis*) dont la taille est en moyenne de 49,8 ± 10,2 mm de long ; seulement 2 % sont de petites tailles (< 30 mm) (Orquera et Piana, 2001b). Le reste de l'amas coquillier est composé à 6 % de patelles (*Nacella* sp.) et à 3 % d'autres gastéropodes (Orquera et Piana, 2009). Selon le schéma économique proposé par Legoupil (1995), les sites comportant une très grande quantité de coquillages (essentiellement des moules et quelques gastéropodes) traduisent une société orientée sur la collecte et de ce fait correspondent à des « camps de base », contrairement aux camps dits « temporaires » davantage axés vers la chasse. L'auteur précise que l'exploitation mytilicole et l'élaboration de camps de base n'ont pas entraîné la sédentarisation de ces populations nomades pour deux raisons essentielles : le risque d'épuiser les ressources (bancs) qui ne pourraient pas supporter une population de grande ampleur et le bénéfice des aliments carnés à fort pouvoir protéique.

Grâce aux différents écrits ethno-historiques, on dispose de quelques informations sur la méthode employée par les populations locales pour collecter, cuisiner et ouvrir les bivalves. Les résultats d'un questionnaire de sociologie et d'ethnographie élaboré par la Société d'Anthropologie en 1883 destiné aux Yámana montrent que les coquillages (surtout les moules) et les poissons font partie de leur base alimentaire (Hyades, 1887). La cuisson des aliments est assez commune pour les Yámana qui préfèrent les aliments cuits (Hyades, 1887). La diversité des vocables en langue Yahgan traduit par ailleurs la place importante des moules et de leur préparation dans la vie quotidienne des Yámana. La cuisson en général des fruits de mer est dénommée « köpuku » (Bridges, 1933 : 185 in Orquera et Piana, 1999a) tandis que « upulu » désigne l'ouverture des bivalves pour la consommation (Bridges, 1933 : 102 in Orquera et Piana, 1999a) et « tupulalagöna » est employé spécifiquement pour celle des moules (Bridges, 1933 : 575 in Orquera et Piana, 1999a). Les bivalves étaient lancés sur le feu (Fitz-Roy, 1839 : 184 ; Wilkes, 1845 : 132 ; Martial, 1888 : 192 ; Gusinde, 1937 : 566 et 1951 : 216 in Orquera et Piana, 1999a) afin que la chaleur relâche les ligaments. Les moules ainsi ouvertes, la partie charnue pouvait être extraite par l'ongle du pouce (Martial, 1888 in Orquera et Piana, 1999a) ou avec les

doigts (Gusinde, 1937 : 572 et 1951 : 216 in Orquera et Piana, 1999a). Les escargots étaient, pour leur part, mécaniquement ouverts avec des pierres.

3. La moule bleue (*Mytilus edulis*)

3.1. La coquille

M. edulis (Linné, 1758) est un mollusque bivalve appartenant à la famille *Mytilidae*, plus généralement connu sous son nom vernaculaire de « moule bleue » du fait de la couleur uniforme bleue à noire de sa coquille. Comme tout mollusque, *M. edulis* est un invertébré de corps mou et non segmenté dont les organes internes sont entourés par un manteau, protégé par deux valves calcaires dorsalement unies par un ligament flexible appelé charnière. *M. edulis* présente une coquille constituée de trois couches successives (Grégoire, 1961). La couche extérieure sombre et fine, appelée périostracum, a pour rôle d'assurer la protection de la coquille contre les acides dissous dans l'eau, les parasites, les abrasions mécaniques ou certaines maladies. Elle est composée d'une protéine fibreuse riche en glycine (40 %) et tyrosine (15 %) (de Paula et Silveira, 2009). Sous cette couche extérieure organique, l'ostracum, plus épais, est composé de cristaux prismatiques de carbonate de calcium (CaCO_3), dénommé calcite, imbriqués dans un réseau protéinique. Enfin, la couche la plus interne, l'hypostracum, est constituée de nacre, également constituée de cristaux de CaCO_3 superposés en plusieurs couches fines, nommée aragonite, et imbriqués dans une trame de conchyoline (Watabe, 1965) (Fig. 3).

3.2. Processus de biominéralisation de la coquille

La processus de biominéralisation de la coquille de bivalves a été étudiée depuis Sorby (1879), et plus en détail par Bøggild (1930) et Lowenstam (1981). La coquille des bivalves est composée d'une fraction minérale (plus de 95 % du poids de la coquille) et d'une fraction organique (inférieure à 5 %). Cette dernière est constituée majoritairement de protéines, glycoprotéines et polysaccharides, et joue un rôle important dans les processus de nucléarisation et de biominéralisation en contrôlant le polymorphe du CaCO_3 (calcite ou aragonite), la taille, la forme des cristaux produits, mais aussi la texture de la coquille (Grégoire, 1961 ; Weiner et Hood, 1975 ; Bowen et Tang, 1996 ; Levi-Kalisman et al., 2001 ; Marin et Luquet, 2004 ; Ma et al., 2005 ; Marie et al., 2007). Lowenstam (1981) distingue différents processus de formation minérale dans la nature dont celle réalisée par de nombreux organismes, qui sont conditionnés par la matrice organique. En général, à l'intérieur du cadre organique, les ions appropriés se nucléarisent et sont

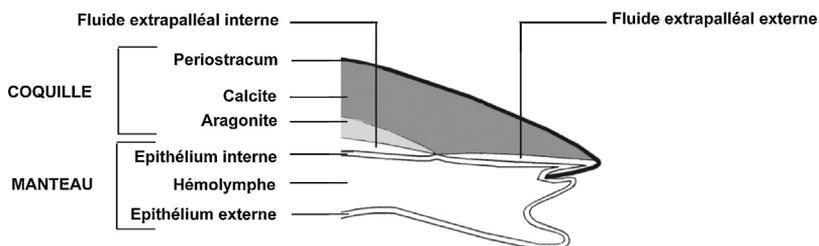


Fig. 3. Calcification de la coquille chez un bivalve (*M. edulis*).
Shell calcification process of a bivalve (*M. edulis*).

induits à cristalliser. Pour les bivalves, ce processus de biominéralisation est réalisé dans un espace extracellulaire, entre le manteau et la valve même, où réside un fluide précurseur : le fluide extrapalléal (Weiner, 1979 ; Marin et Luquet, 2004 ; Jolly et al., 2004 ; Marie et al., 2007). Dans le cas particulier de *M. edulis*, ce compartiment est séparé en deux, délimitant ainsi un fluide extrapalléal interne et externe. Cette séparation a une incidence considérable dans la morphologie finale de la valve de *M. edulis* constituée de deux couches bien définies : la calcite (fluide extrapalléal externe) et l'aragonite (fluide extrapalléal interne) (Fig. 3).

La fraction minérale est composée de CaCO_3 dont la cristallisation se réalise au niveau du fluide extrapalléal. Polymorphe, le CaCO_3 se cristallise sous différentes formes selon le système cristallin : système rhomboédrique (la calcite) ou système orthorhombique (l'aragonite). Ce système peut se décliner sous des organisations structurelles très variées ; on recense plus d'une dizaine d'architectures différentes dans le cas des Bivalves (Bøggild, 1930 ; Kobayashi et Samata, 2006) : homogènes, prismatiques, foliacées, nacrées, granulaires etc. qui ont été étudiées plus spécifiquement par différents auteurs (Chateigner et al., 2000, 2010 ; Cuif et Dauphin, 2005a, b ; Kobayashi et Samata, 2006). Au niveau de cette phase minérale, les ions Ca^{2+} sont susceptibles d'être remplacés par d'autres éléments de même valence présents dans l'environnement comme par exemple le magnésium (Mg), le strontium (Sr), le baryum (Ba) ou le manganèse (Mn). Selon la structure minéralogique, l'espace entre le calcium et les carbonates est différent ; cet espace est relativement plus réduit dans la calcite, comparativement à l'aragonite. Par conséquent, les petits éléments tels que le Mg et le Mn ont une plus forte occurrence dans la calcite que dans l'aragonite dont la structure orthorhombique tend à repousser Mg^{2+} (Muckle, 1980 ; Checa et al., 2007 ; Gillikin et al., 2008), de même pour le Sr et le Ba dans l'aragonite. Par ailleurs, la présence de magnésium a une influence significative sur la précipitation du CaCO_3 , et semble être important dans la stabilisation du carbonate dans les systèmes biologiques (Loste et al., 2003). La présence et le rôle de cet élément dans la biominéralisation de *M. edulis* ont été étudiés en particulier par Dalbeck et al. (2006) en se focalisant sur la zone de transition calcite-aragonite. De part leur processus de biominéralisation particulier, les coquilles archéologiques sont depuis quelques années un matériel privilégié pour les études anthropologique ou paléo-environnementale d'un site (Cohen et al., 1992 ; Guilderson et al., 1994 ; Mischke et Wünnemann, 2006). Globalement, les études prennent en compte la détermination de la quantité d'éléments dans la coquille selon l'espèce, le ratio calcite/aragonite, l'environnement géologique, la température, la salinité, la diagénèse et le temps (Claassen 1998 : 138).

4. Matériel et méthode

4.1. Origine des échantillons contemporains et archéologiques

Notre travail a porté sur *M. edulis* en raison de son importante présence dans la formation des *conchales* et de sa place dans la vie quotidienne et alimentaire des Yámana. Les échantillons de cette étude sont, d'une part, des moules contemporaines *M. edulis* collectées vivantes sur les rives du canal Beagle en 2000 et fournies par Luis Abel Orquera. La taille des valves oscille entre 57 à 58 mm de long. Ces bivalves contemporains ont fait l'objet de deux types d'ouverture : une ouverture dite « mécanique » au moyen d'un couteau et d'une ouverture dite « ethnographique » où les moules ont été immergées dans l'eau à 60 °C pendant quelques minutes (le temps nécessaire à leur ouverture) (Fig. 4a). Pour chaque type d'ouverture, cinq moules ont été utilisées, soit n valves = 10. Le periostracum ainsi que les différentes adhérences tissulaires ont été

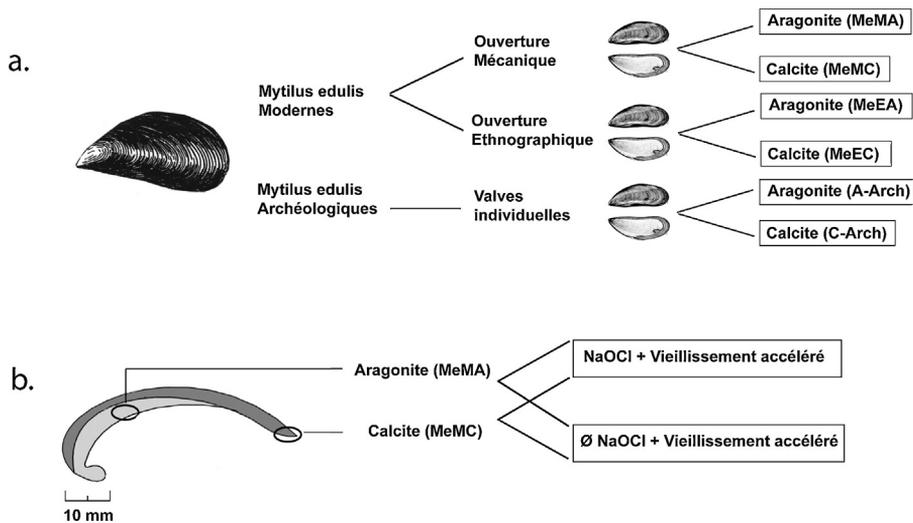


Fig. 4. Méthodes d'ouverture et traitement des valves des moules *M. edulis* dans cette étude.
Opening methods and treatment of M. edulis valves shells in this study.

détachés délicatement au moyen d'une fraiseuse légère. De plus, l'étude intègre des coquilles archéologiques *M. edulis* collectées par Orquera pendant la dernière campagne de fouilles sur le site Imiwaia I, provenant de différentes couches stratigraphiques (Tableau 1 et Fig. 5).

4.2. Préparation des échantillons

L'ensemble des valves de *M. edulis* a fait l'objet d'une double analyse portant à la fois sur la phase minérale (calcite et aragonite) et la phase organique par l'étude de la racémisation des acides aminés (AAR) inter- et intra-cristalline (F. Marte, *Thèse de Doctorat en cours*). Dans cet article, seule l'étude de la phase minérale est présentée. La préparation des échantillons a suivi le protocole de Penkman et al. (2008) pour permettre l'étude de l'AAR. À savoir, les valves (contemporaines et archéologiques) ont été passées aux ultrasons et rincées cinq fois à l'eau ultra pure (18,0 m Ω), puis séchées à l'air pendant une nuit. Chaque valve a été dédoublée au moyen d'un scalpel afin d'obtenir, d'une part, la couche calcitique et, d'autre part, la couche aragonitique ; le foret rotatoire n'a pas été utilisé pour éviter tout échauffement localisé du minéral qui pourrait causer la racémisation des acides aminés présents et/ou inciter une transformation de phase. Les échantillons ont été prélevés dans les deux zones de chaque bivalve, et ont été écrasés distinctement dans un mortier au moyen d'un pilon. La poudre obtenue a été tamisée à 0,425–0,090 mm de taille ; cette taille de particule étant suffisante pour l'isolement des protéines intra-cristallines dans d'autres coquilles de mollusques (Penkman et al., 2008). Afin d'isoler la fraction intra-cristalline de chaque phase minérale, une partie des échantillons poudreux – archéologiques et contemporains – ont été traités au NaOCl pendant 48 heures (10 mg : 50 μ L de 12 % NaOCl [BDH]) (Sykes et al., 1995) (Fig. 4b). Le NaOCl a été ensuite pipeté ; la poudre centrifugée et rincée cinq fois à l'eau ultra pure (18,0 m Ω), et une fois au méthanol. Les poudres (non traitées-*Unbleached* [U] et traitées-*Bleached* [B]) ont été ensuite séchées à l'air pendant une nuit.

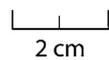


Fig. 5. Moules archéologiques *M. edulis* provenant de l'amas coquilliers d'Imiwaia I. Copyright F. Marte.
Archaeological M. edulis coming from Imiwaia I shellmidden.

4.3. Vieillesse accélérée

Sachant que l'AAR est un processus lent à température ambiante, les échantillons ont été chauffés pour accélérer le taux de racémisation (Hare et Mitterer, 1969). Des expériences cinétiques ont été exécutées sur les échantillons contemporains ouvert mécaniquement non traités (U) et traités (B) dans l'eau ultra pure (18,0 m Ω) jusqu'à 48 heures pour imiter AAR naturelle (Penkman et al., 2008). Vingt milligramme de chaque fraction minérale (calcite et aragonite) a été mise dans une ampoule de verre scellée, puis chauffée dans un four à 140 °C pour différentes périodes (deux, quatre, huit, 24 et 48 heures).

4.4. Méthodologie d'analyse ATR-FTIR

Parmi les techniques analytiques non destructives, la spectrométrie infrarouge est courante pour l'étude des coquilles de mollusques notamment pour la compréhension de sa formation au cours de la vie larvaire (Jardillier et al., 2008 ; Auzoux-Bordenave et al., 2010) ou de sa structure (Checa et Rodriguez-Navarro, 2005 ; Dauphin et al., 2008). Mais plus récemment elle a été appliquée à des restes coquilliers archéologiques (Guzmán et al., 2009 ; Shilito et al., 2009 ; Faylona et al., 2011). Les spectres infrarouges (IR) de l'aragonite et de la calcite sont caractérisés par les bandes attribuées au CO₃²⁻, qui dans le cas de l'aragonite se traduisent par quatre bandes principales d'absorption : une double déformation dans le plan ν_4 700–712 cm⁻¹, une déformation hors plan ν_2 857 cm⁻¹, une vibration symétrique pour ν_1 1082 cm⁻¹ et une double vibration asymétrique ν_3 1470 cm⁻¹ (Compere et Bates, 1973 ; Vagenas et al., 2003 ; Guzmán et al., 2009 ; Ponnusamy et al., 2006). Dans le cas de la calcite, les trois bandes caractéristiques sont ν_3 , ν_2 et ν_4 correspondant respectivement aux bandes 1390 cm⁻¹, 872 cm⁻¹ et 712 cm⁻¹ (Compere et Bates, 1973 ; Vagenas et al., 2003 ; Chu et al., 2008 ; Guzmán et al., 2009). Le spectre de l'aragonite diffère de celui de la calcite par son double pic à 700 et à 710 cm⁻¹, tandis qu'il apparaît comme une bande simple pour la calcite (710 cm⁻¹) (Vagenas et al., 2003).

Les IR obtenus par ATR-FTIR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre (Thermo-Nicolet 6700). Le dispositif ATR est un Golden Gate équipé d'un cristal de diamant (indice de réfraction $n = 2,4$ à 1000 cm⁻¹). Dans le cas particulier, les matériaux analysés ont un indice de réfraction pour l'aragonite ($n_\alpha = 1,530$; $n_\beta = 1,681$; $n_\gamma = 1,686$) et pour la calcite ($n_\sigma = 1,658$; $n_e = 1,486$) (Bragg, 1924). Les conditions pour avoir une réflexion totale atténuée sont satisfaisantes (n cristal > n échantillon). Dans cette étude, les échantillons ont été placés en contact avec le diamant dont la zone d'analyse (0,8 mm de diamètre). Le signal est mesuré sur la gamme spectrale de 4000 à 400 cm⁻¹, avec une résolution standard de 4 cm⁻¹ et un nombre d'acquisition de 128 scans. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel OMNIC 7.3. Les spectres sont présentés à échelle commune.

5. Résultats et discussion

5.1. *Mytilus moderne vs ethnographique*

Les IR de la phase aragonitique des moules *M. edulis* ouvertes mécaniquement (MeMA) et ethnographiquement (MeEA) présentent les mêmes bandes d'absorption à 711, 700 (ν_4), 856 (ν_2), 1080 (ν_1), et 1444 (ν_3) cm⁻¹ caractéristiques de l'aragonite (Compere et Bates, 1973 ; Andersen et Brečević, 1991 ; Jardillier et al., 2008) (Fig. 6 et 8). Aucun déplacement des bandes n'est observé entre les deux types d'ouverture. À la température de 60 °C, la transition

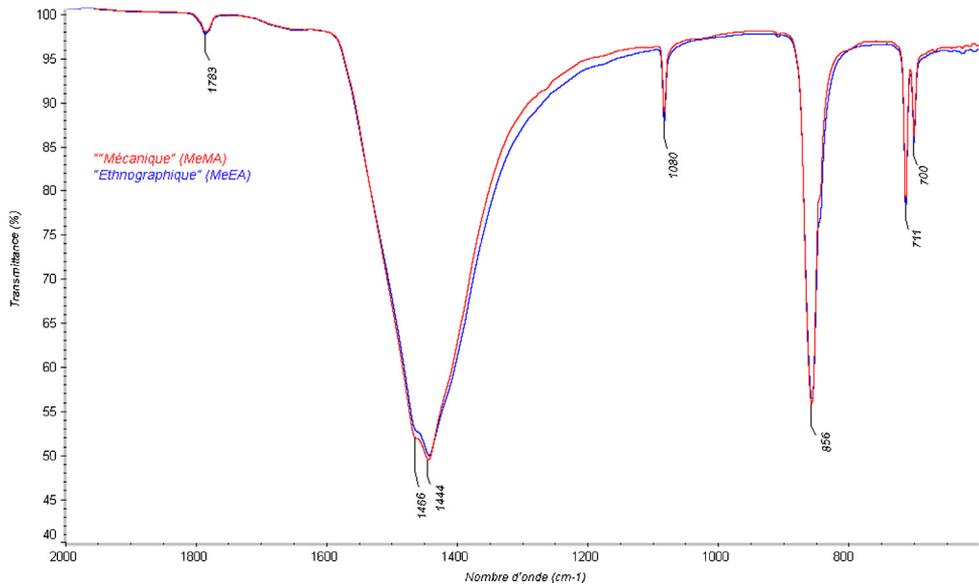


Fig. 6. Spectres infrarouges FTIR-ATR ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) de la partie aragonitique de moules modernes *M. edulis* ouvertes mécaniquement (MeMA) et ethnographiquement (MeEA).
 FTIR-ATR spectras ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) of aragonite part from modern mussels *M. edulis* opened mechanically (MeMC) and in an ethnographic way (MeEA).

aragonite/calcite ne peut se produire (Vongsavat et al., 2006). En revanche, les deux IR (MeMA et MeEA) présentent un épaulement à 1466 cm^{-1} qui n'a pas été observé pour d'autres espèces du genre *Mytilus* comme *M. conradinus* (Narasimhulu et Lakshamana Rao, 2000).

Les spectres IR MeMC (moderne) et de MeEC (ethnographique) présentent les bandes caractéristiques de la calcite : $711(\nu_4)$, $872(\nu_2)$, $1080(\nu_1)$, et $1405(\nu_3)\text{ cm}^{-1}$. On note néanmoins quelques différences entre les deux méthodes d'ouverture avec un déplacement de la bande ν_3 1405 cm^{-1} (MeMC) à 1394 cm^{-1} (MeEC) et une différence d'absorbance (Fig. 7 et 8). L'ouverture à la chaleur aurait des effets sur la partie calcitique -couche externe de la coquille et donc seule à subir l'effet calorifique-, et non sur la partie aragonitique n'étant pas directement exposée au traitement. On observe une bande à 1794 cm^{-1} (calcite) et à 1783 cm^{-1} (aragonite) pour les deux systèmes d'ouverture. Cette bande est attribuée à la combinaison $(\nu_1 + \nu_4)$ (Andersen et Brečević, 1991 ; Narasimhulu et Lakshamana Rao, 2000 ; Ponnusamy et al., 2006).

5.2. Effet du NaOCl et du vieillissement accéléré

Les IR de l'aragonite moderne soumis au vieillissement accéléré à 140 °C , couplé ou non au traitement NaOCl, présentent le même profil et bandes que l'aragonite native (MeMA et MeEA). On observe, suite au chauffage à 140 °C , le déplacement de quelques bandes IR de 3 cm^{-1} (ν_1), 6 cm^{-1} (ν_2) et 8 cm^{-1} (ν_3), et l'élargissement de la bande ν_3 qui est moins bien définie. Le traitement NaOCl sur la partie aragonitique s'observe au niveau des IR par des bandes plus prononcées et un déplacement de la bande ν_3 de 1444 cm^{-1} (MeMA) à 1436 cm^{-1} après traitement et chauffage (Fig. 9). L'épaulement observé à 1466 cm^{-1} (MeMA et MeEA) se

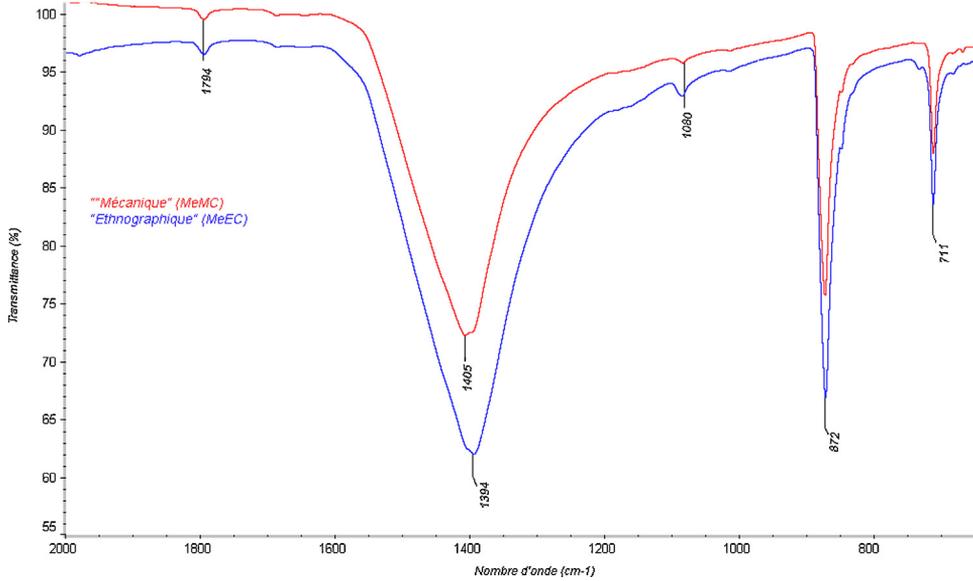


Fig. 7. Spectres infrarouges FTIR-ATR ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) de la partie calcitique de moules modernes *M. edulis* ouvertes mécaniquement (MeMC) et ethnographiquement (MeEC).
 FTIR-ATR spectras ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) of calcite part from modern mussels *M. edulis* opened mechanically (MeMC) and in an ethnographic way (MeEC).

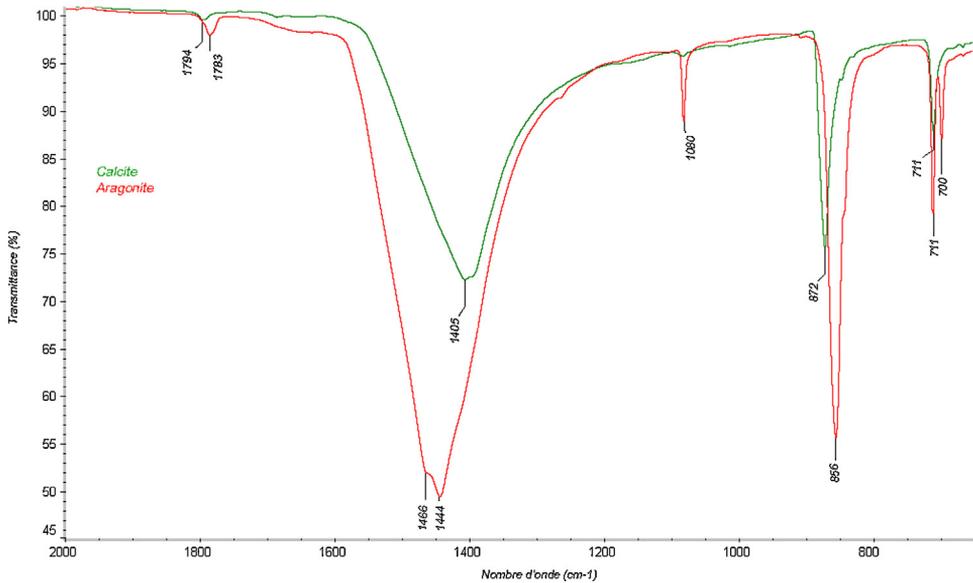


Fig. 8. Spectres infrarouges FTIR-ATR ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) de la partie calcitique (MeMC) et aragonitiques (MeMA) de moules modernes *M. edulis* ouvertes mécaniquement.
 FTIR-ATR spectras ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) of calcite (MeMC) and aragonite (MeMA) from modern mussels *M. edulis* opened mechanically.

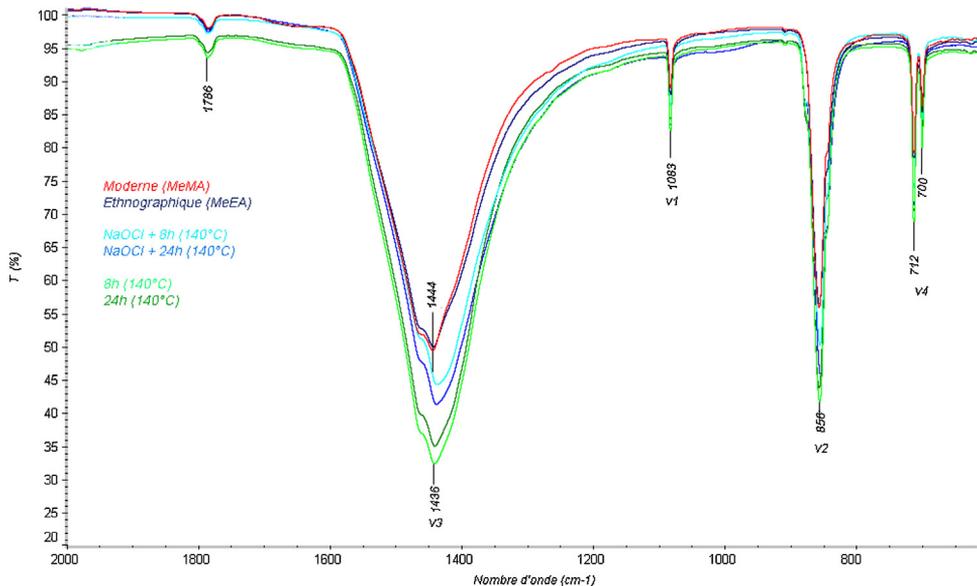


Fig. 9. Spectres infrarouges FTIR-ATR ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) de la partie aragonitique de moules modernes *M. edulis*, ouvertes mécaniquement (MeMA), ethnographiquement (MeEA), MeMA non traitées ou traitées (NaOCl) et soumises à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant huit et 24 heures.

*FTIR-ATR spectras ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) of aragonite from modern mussels *M. edulis* opened mechanically (MeMA) and in an ethnographic way (MeEA) with or without NaOCl treatment, during 8 and 24 hours heating experiment at $140\text{ }^{\circ}\text{C}$.*

maintient. Aucune bande caractéristique de la transition de phase aragonite/calcite ou de la calcite n'est observable. La phase aragonite des échantillons de *M. edulis* présente une stabilité relative que se soit au vieillissement accéléré à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ selon le temps de traitement, couplé ou non à NaOCl. Les spectres IR des phases calcitiques des moules traitées présentent les mêmes profils que la calcite native (MeMC et de MeEC) avec l'apparition de deux pics mineurs à 848 et 830 cm^{-1} (Fig. 10). Par ailleurs, on observe, d'une part, la superposition des IR de MeMC avec les échantillons vieillis à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant deux heures et, d'autre part, celle des IR de MeEC ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) et des échantillons soumis à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant huit heures, montrant la bonne préservation de la calcite. De même, on note la superposition des IR provenant d'un traitement NaOCl indépendamment du temps de vieillissement à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Visiblement les deux phases minérales (calcite et aragonite) ne réagissent pas de la même façon face aux traitements calorifère et NaOCl, prouvant leur spécificité cristalline. Le traitement NaOCl est un traitement classique pour isoler la fraction intra-cristalline des acides aminés (Sykes et al., 1995). Selon Pingitore et al. (1993), celui-ci peut causer le remplacement partiel du carbonate de calcium par un hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ au niveau des grains exposés et modifier la phase cristalline. Dans notre cas particulier, le traitement ne semble pas avoir produit ce type de réaction en raison de l'absence de bande à 3640 cm^{-1} caractéristique de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Horgnies et al., 2011). Nos résultats rejoignent les conclusions de Gaffey et Bronnimann (1993) sur le fait que NaOCl affecte peu la phase minérale (calcite et aragonite), et nous assurent que la phase organique intra-cristalline n'a pas été affectée par ce pré-traitement a contrario de la phase inter-cristalline. Ces résultats nous permettent d'assurer l'autre partie de

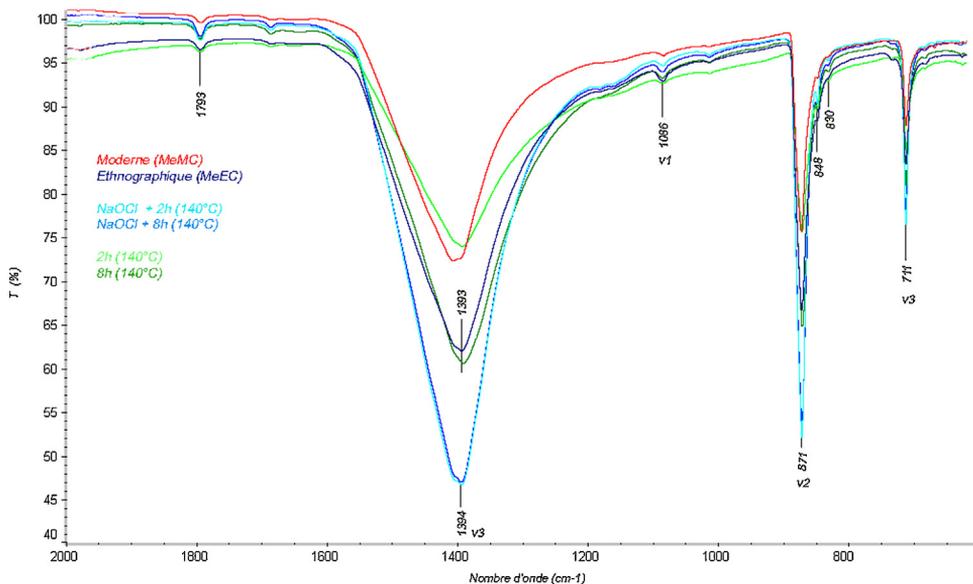


Fig. 10. Spectres infrarouges FTIR-ATR (2000–600 cm^{-1}) de la partie calcitique de moules modernes *M. edulis*, ouvertes mécaniquement (MeMC), ethnographiquement (MeEC), MeMC non traitées ou traitées (NaOCl) et soumises à 140 °C pendant huit et 24 heures.

*FTIR-ATR spectras (2000–600 cm^{-1}) of calcite from modern mussels *M. edulis* opened mechanically (MeMC) and in an ethnographic way (MeEC) with or without NaOCl treatment, during 8 and 24 hours heating experiment at 140 °C.*

l'étude générale portant sur la partie organique et sa AAR de façon plus certaine quant à la bonne préservation de la partie intra-cristalline. Le vieillissement accéléré à 140 °C sur une période de 48 h ne semble pas affecté la structure inorganique (calcite et aragonite) ; cette température restant en deçà des températures susceptibles de causer une transition de phase aragonite/calcite.

5.3. Coquilles archéologiques

Les spectres IR des valves archéologiques et modernes (MeMA ou MeEA) présentent le même profil, avec la possibilité d'isoler les deux groupes d'échantillons par leur intensité (Fig. 11). La phase minérale aragonitique de l'ensemble des échantillons archéologiques présente un épanchement de sa bande v_3 à 1441 cm^{-1} et d'un épaulement plus accentué à 1464 cm^{-1} .

Les IR de la calcite présente des profils similaires, mais avec une distinction nette au niveau de l'intensité des pics entre les échantillons modernes et archéologiques (Fig. 12). Les IR archéologiques se distinguent par l'intensification des bandes 1405, 1080, 872, et 711 cm^{-1} , et qui se décalent (Fig. 10 et 12). La comparaison des IR des échantillons modernes (Fig. 8) avec les échantillons archéologiques (Fig. 13–15) montre clairement l'augmentation de ce déplacement. Par ailleurs, les deux pics mineurs à 848 et 831 cm^{-1} sont également présents comme nous l'avions déjà évoqué pour les échantillons soumis aux traitements (NaOCl et/ou vieillissement à 140 °C) (Fig. 12). Ces deux bandes s'amorcent déjà sur les IR des échantillons ouverts ethnographiquement (Fig. 11). Les résultats montrent dans leur globalité une bonne préservation de la calcite et l'aragonite archéologique en comparaison avec les échantillons modernes, et ces

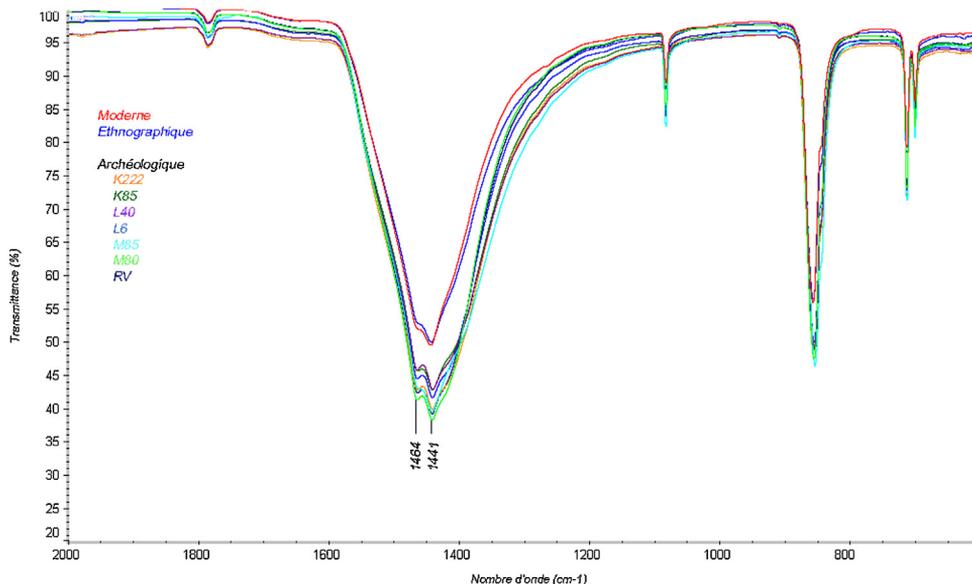


Fig. 11. Spectres infrarouges FTIR-ATR ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) de la partie aragonitique de moules modernes et archéologiques *M. edulis*.

*FTIR-ATR spectras ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) of aragonite from modern and archaeological mussels *M. edulis*.*

derniers permettent d’aborder les processus diagénétiques dans les amas coquilliers. Les principaux paramètres nécessaires pour une bonne conservation des coquilles d’un site archéologique sont : (1) le pH du sol ; (2) la quantité de coquilles déposées et (3) l’aération du sol auxquels il faut ajouter des paramètres secondaires venant les affecter à savoir la perturbation humaine ou animale, et l’érosion (Storch, 1997 ; Matthiesen, 2004). La diagénèse des coquilles s’accompagne souvent de la dissolution des fractions organique et minérale entraînant des échanges élémentaires avec le site, et d’un phénomène de re-cristallisation des minéraux. L’importante teneur en CaCO_3 , due à l’abondance des coquilles, offre un pH alcalin au sol. Dans le cas particulier des sols acides initialement humides ou inondés, les amas coquilliers favorisent l’augmentation du pH assurant ainsi la préservation des os et du matériel organique (bois, graines, os, dent, cordage, etc.) (Storch, 1997 ; Erlandson, 2001). Linse (1992) a démontré qu’au sein d’un environnement alcalin de dépôts coquilliers, l’état de conservation des os pouvait être acceptable pour des études morphologiques classiques ; en revanche l’intégrité chimique de la matière osseuse pourrait être remise en question. Dans le cas particulier du site Imiwaia I, la présence de nombreux outils en os et de restes archéofaunes, ainsi qu’un pH neutre à légèrement basique (7 à 7,3) témoignent des bonnes conditions de conservation de l’amas coquillier (Orquera et Piana, 2000, 2009 ; Orquera et al., 2011).

En addition à la diagénèse, les conditions d’enfouissement (écrasement, *leaching*) ou celles liées à l’occupation humaine (structure de combustion ou de cuisson) peuvent affecter ou assurer la conservation des coquilles. Contrairement à la matière osseuse, les coquilles ne sont pas préservées par la calcination ; la cuisson par chaleur ou l’incinération accélère la diagénèse de l’aragonite par exemple, le processus de désintégration et les attaques acides contenus

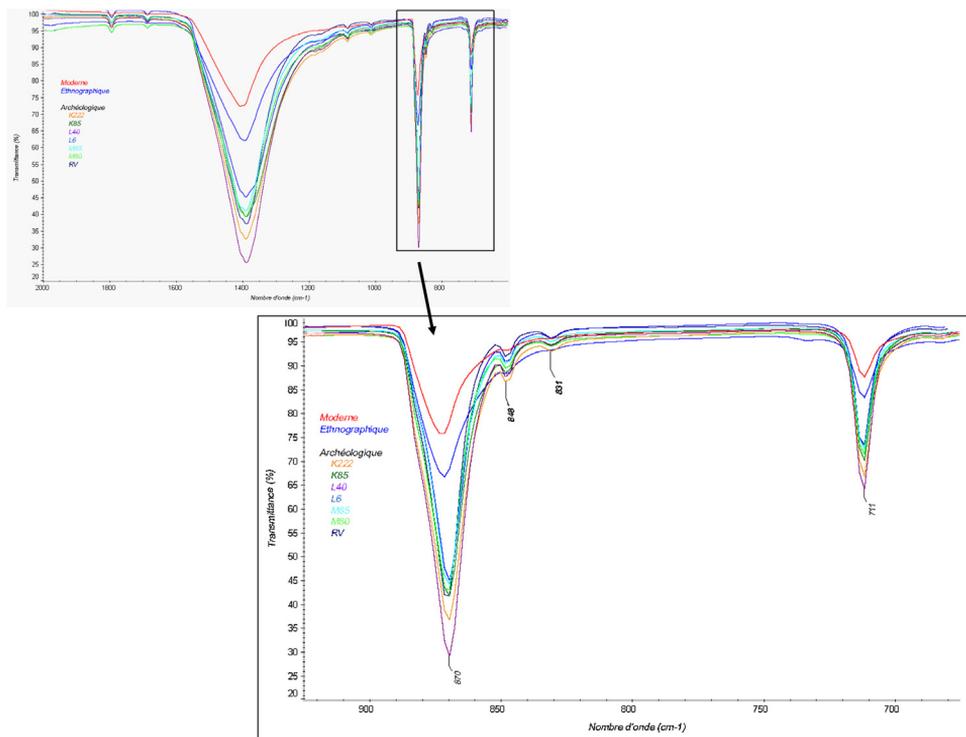


Fig. 12. Spectres infrarouges FTIR-ATR ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) et ($950\text{--}650\text{ cm}^{-1}$) de la partie calcitique de moules modernes et archéologiques *M. edulis*.
 FTIR-ATR spectras ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) and ($950\text{--}650\text{ cm}^{-1}$) of calcite from modern and archaeological mussels *M. edulis*.

(Ferran Dincauze, 2000). Comme nous l'avons abordé précédemment, les Yámana cuisaient les bivalves directement sur les tisons. Dans le contexte archéologique, les coquilles collectées sur site sont ainsi des éléments d'informations relatifs à la présence d'anciens foyers. La coloration des valves permet de relier le degré de calcination des coquilles et la température de combustion à laquelle elles ont été soumises (Briz et al., 2011) et informe également sur la zonation des températures de combustion du foyer : couleur naturelle ($< 250\text{ }^{\circ}\text{C}$), brune ($> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $< 475\text{ }^{\circ}\text{C}$), bleu-grise ($> 475\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $< 750\text{ }^{\circ}\text{C}$) et blanche ($> 750\text{ }^{\circ}\text{C}$) (March et al., 1989 ; March, 1999). Les altérations des coquilles peuvent être dues à des modifications structurales et minéralogiques bien connues (Gaffey et al., 1991) dépendant de la température de transition de l'aragonite en calcite, de la transformation de la calcite en oxyde de calcium, de la teneur et la décomposition de la matière organique, et de la teneur en eau (Passe-Coutrin et al., 1995 ; Peric et al., 1995 ; Balmain et al., 1999 ; Engin et al., 2006 ; Ponnusamy et al., 2006 ; Bourrat et al., 2007 ; Zolotoyabko et Pokroy, 2007 ; Udomkan et Limsuwan, 2008 ; Nemliher et al., 2009). Les résultats de notre étude suggèrent que les coquilles archéologiques *M. edulis* n'ont vraisemblablement pas été soumises au tison pour leur ouverture, car elles ne présentent pas de traces brunâtres résultant d'une calcination intense (Briz et al., 2011 ; Villagran et al., 2011). De plus, la stabilité de la phase aragonitique constatée par l'analyse en FTIR-ATR soutient cette hypothèse.

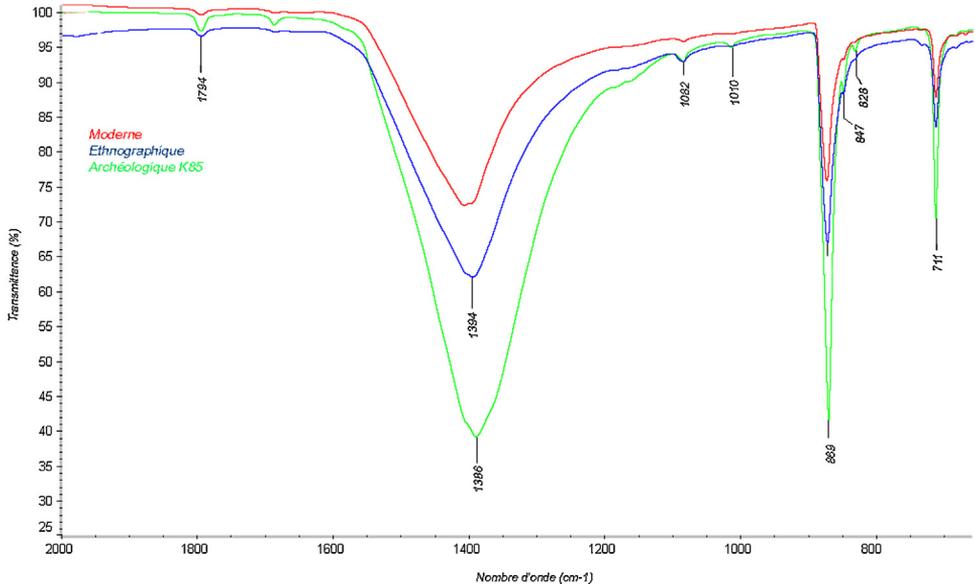


Fig. 13. Spectres infrarouges FTIR-ATR ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) de la partie calcitique de l'échantillon archéologique K85, moderne (MeMC) et ethnographique (MeEC).
FTIR-ATR spectras ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) of calcite from archaeological sample K85, modern and archaeological mussels.

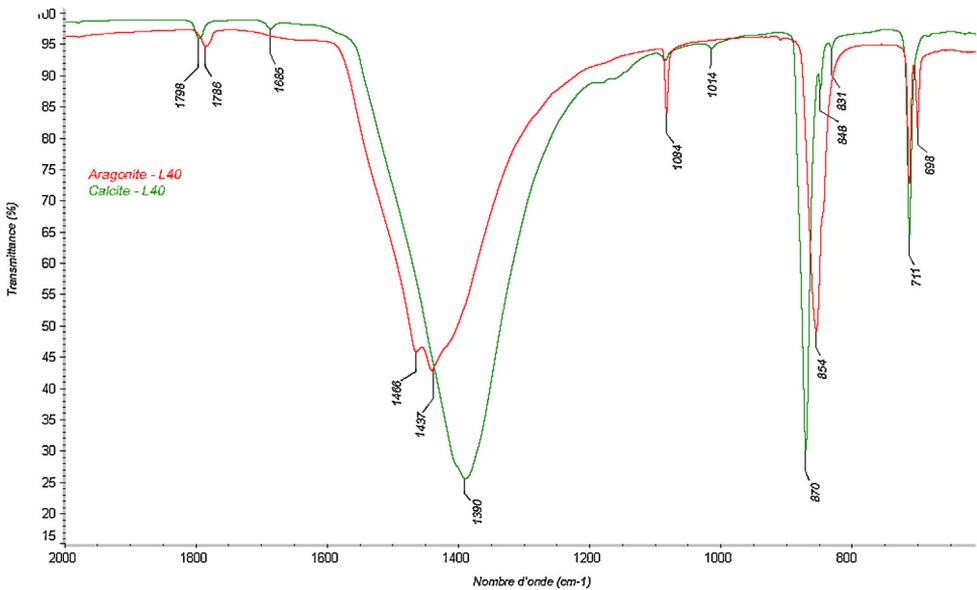


Fig. 14. Spectres infrarouges FTIR-ATR ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) des parties calcitique et aragonitique de l'échantillon archéologique L40.
FTIR-ATR spectras ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) of calcite and aragonite from archaeological samples L40.

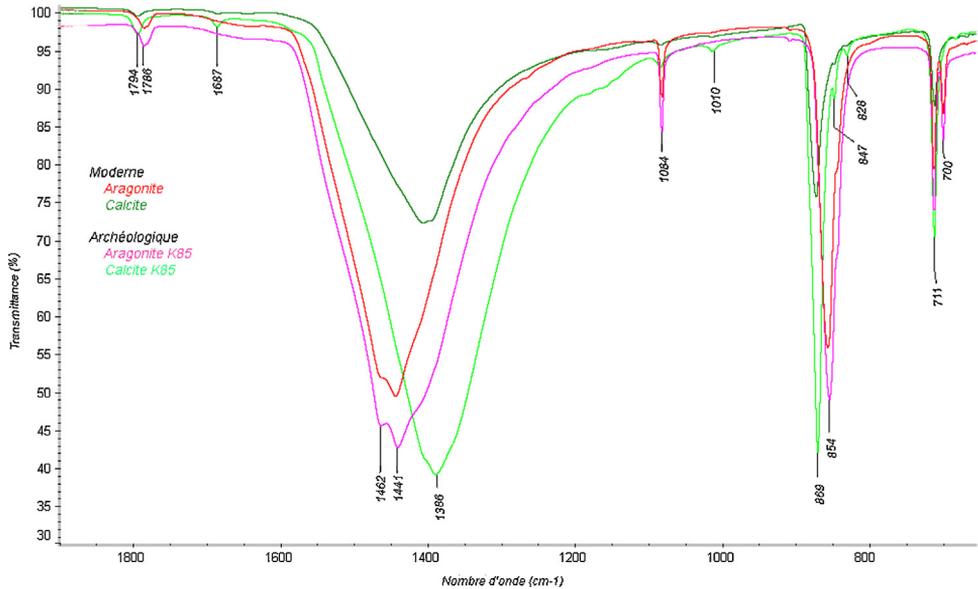


Fig. 15. Spectres infrarouges FTIR-ATR ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) des parties calcitique et aragonitique de l'échantillon archéologique K85, et moderne (MeMA et MeMC).

FTIR-ATR spectras ($2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) of calcite and aragonite from archaeological sample K85 and modern (MeMA and MeMC).

6. Conclusion

Les informations relatives à l'utilisation des moules dans le régime alimentaire des Yámana et de la technique d'ouverture qu'ils pratiquaient, provenaient jadis en grande partie des récits des voyageurs-naturalistes du XVIII^e et XIX^e siècles. Les amas coquilliers ou « conchales » sont désormais des témoins à la fois archéologiques et anthropologiques ; leur étude permet de compléter nos connaissances sur ce peuple de chasseurs-cueilleurs-pêcheurs marins de la péninsule argentine.

De part sa biominéralisation particulière, *M. edulis* présente une bi-minéralisation de sa coquille (calcite et aragonite). L'étude portant sur des échantillons modernes et archéologiques du canal Beagle a eu pour objectif d'étudier la stabilité de ces deux parties minérales par FTIR-ATR. Les résultats obtenus montrent tout d'abord la conservation structurelle des deux phases minérales des moules archéologiques en comparaison avec les échantillons modernes. Cette préservation associée à l'absence de traces de calcination permettrait d'avancer l'hypothèse que les bivalves étudiés n'ont pas été soumis à de forte chaleur (cuisson, calcination, etc.). Par ailleurs, les résultats préliminaires montrent qu'il existerait une spécificité de la phase inorganique au sein du genre *Mytilus* par la présence d'un épaulement non rencontré dans les autres genres. Des analyses comparatives avec d'autres espèces du genre *Mytilus* serait à mener afin approfondir cette hypothèse. Les conclusions de l'étude montrent également que le pré-traitement NaOCl n'affecte pas la partie inorganique de la coquille préservant totalement la phase organique intra-cristalline. L'analyse effectuée sur les deux phases minérales s'inscrit dans une approche plus globale de l'étude des coquilles *M. edulis* du site Imiwaia I, couplée à une étude

plus fine de leur pertinence dans la datation par AAR des protéines intra-cristallines contenues par chacune d'elles (*Thèse de F. Marte en cours*).

Enfin, l'étude abonde dans le sens des conclusions d'Orquera et al. (2011) sur les conditions favorables de conservation de l'amas coquilliers du site Imiwaia I, se traduisant par le bon état de conservation des deux phases minérales des échantillons de *M. edulis* archéologiques étudiés. Cette étude ouvre une réflexion plus générale sur les amas coquilliers en termes de préservation du matériel organique y étant enfouis, et des conséquences sur les pratiques de conservation préventive sur les sites de fouille. De nos jours, les amas coquilliers sont des sources variées impliquant une démarche inter- et transdisciplinaire (Balbo et al., 2010 ; Álvarez et al., 2011 ; Gutiérrez-Zugasti et al., 2011) à mesure que les techniques analytiques se développant, afin d'assurer une certaine robustesse des interprétations et une meilleure compréhension du contexte anthropologique passé ; accroissant – de fait – le potentiel des amas coquilliers.

Remerciements

Nous tenons à remercier l'archéologue Lic. Luis Abel Orquera (*Asociación de Investigaciones Antropológicas, Buenos Aires, Argentine*) pour sa lecture minutieuse du manuscrit concernant les aspects archéologiques et anthropologiques du site Imiwaia I, sa disponibilité et ses commentaires avisés. Nous remercions également Aïcha Badou (UMR 7208, biologie des organismes et écosystèmes aquatiques, MNHN) pour sa collaboration sur la partie analytique en spectrométrie infrarouge.

Références

- Álvarez, M., Briz, I., Balbo, A., Madella, M., 2011. Shell middens as archives of past environments, human dispersal and specialized resource management. *Quaternary International* 239, 1–7.
- Ambrose, W.R., 1967. Archaeology and shell middens. *Archaeology & Physical Anthropology in Oceania* 2 (3), 169–187.
- Andersen, F.A., Brečević, Lj., 1991. Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate. *Acta Chemica Scandinavica* 45, 1018–1024.
- Andersen, S.H., 1993. Mesolithic coastal settlement. In: Hvass, S., Storgaard, B. (Eds.), *Digging into the Past: 25 years of archaeology in Denmark*. Royal Society of Northern Antiquaries, Aarhus Universitetsforlag, Denmark, pp. 65–68.
- Auzoux-Bordenave, S., Badou, A., Gaume, B., Berland, S., Helléouet, M.N., Millet, Ch., Huchette, S., 2010. Ultrastructure, chemistry and mineralogy of the growing shell of the European abalone *Haliotis tuberculata*. *Journal of Structural Biology* 171 (3), 277–290.
- Bailey, G.N., 1975. The role of molluscs in coastal economies: the results of midden analysis in Australia. *Journal of Archaeological Science* 2 (1), 45–62.
- Bailey, G.N., 1977. Shell mounds, shell middens and raised beaches in the Cape York Peninsula. *Mankind* 11, 132–143.
- Balbo, A.L., Madella, M., Vila, A., Estévez, J., 2010. Micromorphological perspectives on the stratigraphical excavation of shell middens: a first approximation from the ethnohistorical site Tunel VII, Tierra del Fuego (Argentina). *Journal of Archaeological Science* 37, 1252–1259.
- Balmain, J., Hannoyer, B., Lopez, E., 1999. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction analyses of mineral and organic matrix during heating of mother pearl (Nacre) from the shell of the Mollusc *Pinctada maxima*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 48 (5), 749–754.
- Bird, J., 1938. Antiquity and migrations of the early inhabitants of Patagonia. *Geographical Review* 28 (2), 250–275.
- Bird, J., 1946. *The Archaeology of Patagonia*. Handbook of South American Indians, (Compil Julian Steward). Smithsonian Institution, Bureau of American Ethnology, Bulletin 143 (1), 17–24.
- Bøggild, O.B., 1930. The shell structure of the mollusks. *Memoires of the Royal Academy of Sciences, Letters Denmark* 9 (2), 231–326.
- Bourrat, X., Francke, L., Lopez, E., Rousseau, M., Stempfle, P., Angelliera, M., Albéric, P., 2007. Nacre biocrystal thermal behaviour. *CrystEngComm* 9, 1205–1208.

- Bowdler, S., 1983. Sieving seashells: midden analysis in Australian archaeology. In: Connah, G. (Ed.), *Australian Field Archaeology – A Guide to Techniques*. Australian Institute of Aboriginal Studies, Canberra, pp. 135–144.
- Bowdler, S., 2006. Mollusks and other shells. In: Balme, J., Paterson, A. (Eds.), *Archaeology in Practice: A Student Guide to Archaeological Analysis*. Blackwell Publishing, Oxford, Grande Bretagne, pp. 316–337.
- Bowen, C.E., Tang, H., 1996. Conchiolin-protein in aragonite shells of mollusks. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Physiology* 115 (4), 269–275.
- Bragg, W.L., 1924. The refractive indices of calcite and aragonite. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* 105 (732), 370–386.
- Bridges, E.L., 2010. Aux confins de la terre. Une vie en Terre de Feu (1874–1910) Névita, Bruxelles, Belgique, Traduction [Uttermost Part of Earth 1948. Hodder & Stoughton, Londres]
- Bridges, T., 1884. Moeurs et coutumes des Fuégiens. *Bulletin de la Société d'Anthropologie de Paris* VII, 169–185.
- Briz, I., Álvarez, M., Balbo, A., Zurro, D., Madella, M., Villagrán, X., French, Ch., 2011. Towards high-resolution shell midden archaeology: experimental and ethnoarchaeology in Tierra del Fuego (Argentina). *Quaternary International* 239, 125–134.
- Ceci, L., 1984. Shell midden deposits as coastal resources. *World Archaeology* 16 (1), 62–74.
- Chapman, A., 1977. Economía de los Selk'nam de Tierra del Fuego. *Journal de la Société des Américanistes* 64, 135–148.
- Chapman, A., 1987. La Isla de los Estados en la prehistoria. Primeros datos arqueológicos. Editorial Universitaria de Buenos Aires (collection Temas), Buenos Aires, Argentine.
- Chapman, A., 1990. El Fin de Un Mundo: Los Selk'nam de Tierra del Fuego. Vasquez Mazzini, Buenos Aires, Argentine.
- Chapman, A., 2008. Quand le soleil voulait tuer la lune, Rituels et théâtre chez les Selk'nam de Terre de Feu, Métallé.
- Chapman, A., Barthe, Ch., Revol, Ph., 1995. Cap Horn 1882–1883. Rencontre avec les Indiens Yahgan. Collection de la Photothèque du Musée de l'Homme. De la Martinière, Muséum national d'histoire naturelle, Photothèque du Musée de l'Homme, Paris, France.
- Chateigner, D., Hedegaard, C., Wenk, H.R., 2000. Mollusc shell microstructures and crystallographic textures. *Journal of Structural Geology* 22 (11–12), 1723–1735.
- Chateigner, D., Ouhenia, C., Krauss, C., Belkhir, M., Morales, M., 2010. Structural distortion of biogenic aragonite in strongly textured mollusc shell layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 268 (3–4), 341–345.
- Checa, A., Jimenez-Lopez, C., Rodríguez-Navarro, A., Machado, J.P., 2007. Precipitation of aragonite by calcitic bivalves in Mg-enriched marine waters. *Marine Biology* 150 (5), 819–827.
- Checa, A., Rodríguez-Navarro, A., 2005. Self-organisation of nacre in the shells of Pterioidea (Bivalvia: Mollusca). *Biomaterials* 26, 1071–1079.
- Chu, V., Weiner, S., Boaretto, E., 2008. Differentiating between anthropogenic calcite in plaster, ash and natural calcite using infrared spectroscopy: implications in archaeology. *Journal of Archaeological Science* 35, 905–911.
- Claassen, Ch., 1991. Normative thinking and shell-bearing sites. *Archaeological Method and Theory* 3, 249–298.
- Claassen, Ch., 1998. *Shells*. University Press, Cambridge, Grande-Bretagne.
- Cohen, A., Parkington, J., Brundrit, G., van der Merwe, N., 1992. A Holocene marine climate record in mollusk shells from the Southwest African Coast. *Quaternary Research* 38, 379–383.
- Comper Jr, E.L., Bates, J.M., 1973. Determination of calcite: aragonite ratios in mollusc shells by infrared spectra. *Limnology and Oceanography* 18 (2), 326–331.
- Cuif, J.P., Dauphin, Y., 2005a. The environment recording unit in coral skeletons—a synthesis of structural and chemical evidences for a biochemically driven, stepping-growth process in fibres. *Biogeosciences* 2, 61–73.
- Cuif, J.P., Dauphin, Y., 2005b. The two-step mode of growth in the scleractinian coral skeletons from the micrometre to the overall scale. *Journal of Structural Biology* 150 (3), 319–331.
- Dalbeck, P., England, J., Cusack, M., Lee, M.R., Fallick, A.E., 2006. Crystallography and chemistry of the calcium carbonate polymorph switch in *M. edulis* shells. *European Journal of Mineralogy* 18 (5), 601–609.
- Dauphin, Y., Ball, A., Cotte, M., Cuif, J.P., Meibom, A., Salomé, M., Susini, J., Williams, C.T., 2008. Structure and composition of the nacre – prisms transition in the shell of *Pinctada margaritifera* (Mollusca, Bivalvia). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 390 (6), 1659–1669.
- de Paula, S., Silveira, M., 2009. Studies on molluscan shells: contributions from microscopic and analytical methods. *Micron* 40 (7), 669–690.
- Dupont, C., 2003. Les coquillages alimentaires des dépôts et amas coquilliers du Mésolithique récent/final de la façade atlantique de la France. De la fouille à un modèle d'organisation logistique du territoire. *Varia* 12, 221–238.
- Engin, B., Demirtas, H., Eken, M., 2006. Temperature effects on egg-shells investigated by XRD, IR and EST techniques. *Radiation Physics and Chemistry* 75, 268–277.

- Erlanson, J.M., 2001. The archaeology of aquatic adaptations: paradigms for a new millennium. *Journal of Archaeological Research* 9 (4), 287–350.
- Estevez, J., Vila, A. (Eds.), 1995. Encuentros en los conchales fueguinos. *Treballs d'Etnoarqueologia*. 1. Bellaterra, UAB-C.S.I.C.
- Faylona, M.G.P.G., Lazareth, C.E., Sémah, A.M., Caquineau, S., Boucher, H., Ronquillo, W.P., 2011. Preliminary study on the preservation of giant clam (*Tridacnidae*) shells from the Balobok Rockshelter archaeological site, South Philippines. *Geoarchaeology: An International Journal* 26 (6), 888–901.
- Ferran Dincauze, D., 2000. *Environmental Archaeology: Principles and Practice*. Cambridge University Press.
- Fischer, A., Kristiansen, K. (Eds.), 2002. *The neolithisation of Denmark, 150 years of debate*. Sheffield, Angleterre.
- Fitz-Roy, R., 1839. Narrative of the survey of HMS ships Adventure and Beagle between the years 1826 and 1836. Great Marlborough Street, London, Grande-Bretagne.
- Gaffey, S.J., Bronnimann, C.E., 1993. Effects of bleaching on organic and mineral phases in biogenic carbonates. *Journal of Sedimentary Research* 63 (4), 752–754.
- Gaffey, S.J., Kolak, J., Bronnimann, C.E., 1991. Effects of drying, heating, annealing, and roasting on carbonate skeletal material, with geochemical and diagenetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1627–1640.
- Gifford, E.W., 1916. Composition of California shellmounds. *American Archaeology and Ethnology* 12 (1), 1–29.
- Gillikin, D., Lorrain, A., Paulet, Y.M., André, L., Dehairs, F., 2008. Synchronous barium peaks in high-resolution profiles of calcite and aragonite marine bivalve shells. *Geo-Marine Letters* 28 (5–6), 351–358.
- Gordillo, G., Hirsch, S., 2003. Indigenous struggles and contested identities in Argentina. *Histories of invisibilization and reemergence*. *The Journal of Latin American Anthropology* 8, 4–30.
- Grégoire, C., 1961. Structure of the conchiolin cases of the prisms in *Mytilus edulis*. *The Journal of Biophysical and Biochemical Cytology* 9 (2), 395–400.
- Guilderson, T., Fairbanks, R., Rubenstone, J., 1994. Tropical temperature variation since 20,000 years ago: modulation interhemisphere climate change. *Science* 263, 663–665.
- Gusinde, M., 1986. *Los Indios de Tierra del Fuego*. Los Yamana. Centro Argentino de Etnología Americana, Buenos Aires.
- Gutiérrez-Zugasti, I., Andersen, S.H., Araújo, A.C., Dupont, C., Milner, N., Monge-Soares, A.M., 2011. Shell midden research in Atlantic Europe: state of the art, research problems and perspectives for the future. *Quaternary International* 239 (1–2), 70–85.
- Guzmán, N., Dauphin, Y., Cuif, J.P., Denis, A., Ortlieb, L., 2009. Diagenetic changes in *Concholepas concholepas* shells (Gastropoda, Muricidae) in the hyper-arid conditions of Northern Chile – implications for palaeoenvironmental reconstructions. *Biogeosciences* 6, 197–207.
- Hare, P.E., Mitterer, P.E., 1969. Laboratory simulation of amino-acid diagenesis in fossils. *Carnegie Institute, Washington Yearbook* 67, 205–208.
- Horgnies, M., Willieme, P., Gabet, O., 2011. Influence of the surface properties of concrete on the adhesion of coating: characterization of the interface by peel test and FT-IR spectroscopy. *Progress in Organic Coatings* 72 (3), 360–379.
- Hyades, P.D., 1887. *Ethnographie des Fuégiens*. *Bulletins de la Société d'anthropologie de Paris* 10, 327–345.
- Hyades, P.D., Deniker, J., 1891. *Anthropologie et ethnographie*. In: *Mission Scientifique du Cap Horn (1882–1883)*, Vol. VII, Ministère de la Marine et de l'Instruction Publique, Gauthier Villars et Fils, Paris.
- Jardillier, E., Rousseau, M., Gendron-Badou, A., Fröhlich, F., Smith, D.C., Martin, M., Helléouet, M.N., Huchette, S., Doumenc, D., Auzoux-Bordenave, S., 2008. A morphological and structural study of the larval shell from the abalone *Haliotis tuberculata*. *Marine Biology* 154 (4), 735–744.
- Jolly, C., Berland, S., Millet, Ch., Borzeix, S., Lopez, E., Doumenc, D., 2004. Zona localization of shell matrix proteins in mantle of *Haliotis tuberculata* (Mollusca, Gastropoda). *Marine Biotechnology* 6 (6), 541–551.
- Kobayashi, I., Samata, T., 2006. Bivalve shell structure and organic matrix. *Materials Science and Engineering: C* 26 (4), 692–698.
- Legoupil, D., 1995. Des indigènes au Cap Horn : conquête d'un territoire et modèle de peuplement aux confins du continent sud-américain. *Journal de la Société des Américanistes* 81, 9–45.
- Legoupil, D., 1996. Organisation spatiale, organisation sociale : du communautaire à l'individuel chez les nomades marins de Patagonie. *Journal de la Société des Américanistes* 82, 31–61.
- Levi-Kalisman, Y., Falini, G., Addadi, L., Weiner, S., 2001. Structure of the nacreous organic matrix of a Bivalve Mollusk shell examined in the hydrated state using Cryo-TEM. *Journal of Structural Biology* 135 (1), 8–17.
- Loste, E., Wilson, R.M., Seshadri, R., Meldrum, F.C., 2003. The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. *Journal of Crystal Growth* 254, 206–218.
- Lothrop, S.K., 1928. *The Indians of Tierra del Fuego*. Museum of the American Indian, Heye Foundation, New York.
- Lowenstam, H.A., 1981. Minerals formed by organisms. *Science* 211 (4487), 1126–1131.

- Linse, A.R., 1992. Is Bone Safe in a Shell Midden? In: Stein, J.K. (Ed.), *Deciphering a Shell Midden*. Academic Press, San Diego, pp. 327–345.
- Ma, C., Zhang, C., Yancheng, N., Xie, L., Zhang, R., 2005. Extraction and purification of matrix protein from the Nacre of pearl oyster *Pinctada fucata*. *Tsinghua Science & Technology* 10 (4), 499–503.
- Macchiarelli, R., Bondioli, L., Caropreso, S., Mazurier, A., Merceron, G., Piana, E.L., 2006. The oldest human remains from the Beagle Channel region, Tierra del Fuego. *International Journal of Osteoarchaeology* 16, 328–337.
- March, R.J., 1999. Chimie organique appliquée à l'étude des structures de combustion du site de Túnel I (Terre de Feu, Argentine). *Revue d'Archéométrie* 23, 127–156.
- March, R.J., Baldessari, A., Ferreri, J.C., Grande, A., Gros, E.G., Morello, O., Rodano, R., 1989. Étude des structures de combustion archéologiques d'Argentine. *Bulletin de la Société préhistorique française* 86 (10/12), 384–392.
- Marie, B., Luquet, G., Pais De Barros, J.P., Guichard, N., Morel, S., Alcaraz, G., Bollache, L., Marin, F., 2007. The shell matrix of the freshwater mussel *Unio pictorum* (Paleoheterodonta, Unionoida). Involvement of acidic polysaccharides from glycoproteins in nacre mineralization. *The FEBS Journal* 275, 2933–2945.
- Marin, F., Luquet, G., 2004. Molluscan shell proteins. *Comptes Rendus Palévol* 3 (6–7), 469–492.
- Mason, R.D., Peterson, M.L., Tiffany, J.A., 1998. Weighing vs. counting: measurement reliability and the California school of midden analysis. *American Antiquity* 63 (2), 303–324.
- Matthieson, H., 2004. In situ measurement of soil pH. *Journal of Archaeological Science* 31, 1373–1381.
- Meehan, B., 1977. Hunters by the seashore. *Journal of Human Evolution* 6, 363–370.
- Meehan, B., 1982. Shell Bed to Shell Midden. Australian Institute of Aboriginal Studies, Canberra, Australia.
- Mischke, S., Wünnemann, B., 2006. The Holocene salinity history of Buslen Lake (Xinjiang, China) inferred from Ostracod species assemblages and shell chemistry: possible palaeoclimatic implication. *Quaternary International* 154–155, 100–112.
- Muckle, R.J., 1980. Archaeological Considerations of Bivalve Shell Taphonomy. Departement of Archeology, Simon Fraser University. Master of Arts, 135.
- Narasimhulu, K.V., Lakshamana Rao, J., 2000. EPR and IR spectral studies of the seawater mussel *Mytilus conradinus* shells. *Spectrochimica Acta Part A* 56, 1345–1353.
- Nemliher, J., Tonsuaadu, K., Kallaste, T., 2009. Temperature-induced changes in crystal lattice of bioaragonite of *Tapes decussatus* linnaeus (Mollusca: Bivalvia). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 97, 27–32.
- Nelson, N.C., 1909. Shellmounds of San Francisco bay region. *American Archaeology and Ethnology* 7, 309–356.
- Nelson, N.C., 1910. The Ellis Landing Shellmound. Publications. *American Archaeology and Ethnology* 7, 357–426.
- Obelic, B., Álvarez, A., Argullós, J., Piana, E., 1998. Determination of water paleotemperature in the Beagle Channel (Argentina) during the last 6000 yr through stable isotope composition of *Mytilus edulis* shells. *Quaternary of South America and Antarctic Peninsula* 11, 47–71.
- Orquera, L., 2005. Mid-Holocene littoral adaptation at the southern end of South America. *Quaternary International* 132, 107–115.
- Orquera, L.A., Legoupil, D., Piana, E.L., 2011. Littoral adaptation at the southern end of South America. *Quaternary International* 239, 61–69.
- Orquera, L.A., Piana, E.L., 1986–1987. Composición tipológica y datos tecnomorfológicos y tecnofuncionales de los conjuntos arqueológicos del sitio Túnel I (Tierra del Fuego, República Argentina). *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología XVII* (1), 201–239.
- Orquera, L.A., Piana, E.L., 1993–1994. Lancha Packewaia: Actualización y rectificaciones. *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología XIX*, 325–362.
- Orquera, L.A., Piana, E.L., 1995. La imagen de los canoeros magallánico-fueguinos: Conceptos y tendencias. *Runa XXII*, 187–245.
- Orquera, L.A., Piana, E.L., 1996. El sitio Shamakush I. *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología XXI*, 215–265.
- Orquera, L.A., Piana, E.L., 1999a. La Vida Material y Social de los Yamana. Eudeba-IFIC, Buenos Aires, Argentina.
- Orquera, L.A., Piana, E.L., 1999b. Arqueología de la Región del Canal Beagle (Tierra del Fuego, República Argentina). Sociedad Argentina de Antropología, Col. Publicaciones, n° 1, Buenos Aires, Argentina.
- Orquera, L.A., Piana, E.L., 2000. Composición de conchales de la costa del Canal Beagle. Primera parte: Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología XXV, 249–274.
- Orquera, L.A., Piana, E.L., 2001a. Composición de conchales de la costa del Canal Beagle. Segunda parte: Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología XXVI, 345–368.
- Orquera, L.A., Piana, E.L., 2001b. Miwiwia I: un sitio de canoeros del siglo pasado en la costa norte del canal Beagle. In: Desde el país de los gigantes (perspectivas arqueológicas en Patagonia, Actas de las Cuartas Jornadas de Arqueología de la Patagonia, 2000, II, 441–453), Universidad Nacional de la Patagonia Austral, Unidad Académica Río Gallegos.

- Orquera, L.A., Piana, E.L., 2005a. Vigésima campaña arqueológica en Tierra del Fuego: El sitio Imiwaia I. *Actas del XIIIº Congreso Nacional de Arqueología Argentina* 4, 19–28, Córdoba.
- Orquera, L.A., Piana, E.L., 2005b. La adaptación al litoral sudamericano sudoccidental: Que es y quiénes, cuando y donde se adaptaron. *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología* 30, 11–32.
- Orquera, L.A., Piana, E.L., 2009. Sea nomads of the Beagle Channel in Southernmost South America: over six thousand years of coastal adaptation and stability. *Journal of Island & Coastal Archaeology* 4, 61–81.
- Orquera, L., Sala, A., Piana, E.L., Tapia, A., 1978. Lancha Packewaia: Arqueología de los Canales Fueguinos. *Huemul*, Buenos Aires.
- Passe-Coutrin, N., N'Guyen, P., Pelmard, R., Ouensanga, A., Bouchon, C., 1995. Water desorption and aragonite-calcite phase transition in scleractinian corals skeletons. *Thermochimica Acta* 265, 135–140.
- Penkman, K.E.H., Kaufman, D.S., Maddy, D., Collins, M.J., 2008. Closed-system behaviour of the intra-crystalline fraction of amino acids in mollusc shells. *Quaternary Geochronology* 3 (1–2), 2–25.
- Peric, J., Vucak, M., Krstulovic, R., Brecevic, L., Kralj, D., 1995. Phase transformation of calcium carbonate polymorphs. *Thermochimica Acta* 277, 175–186.
- Piana, E.L., Canale, G.E., 1993–1994. Túnel II: un yacimiento de la Fase Reciente del Canal Beagle. *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología* 19, 363–389.
- Piana, E.L., Estévez, J., Vila, A., 2000. Lanashuaia: Un sitio de canoeros del siglo pasado en la costa norte del Canal Beagle. In: Gómez, J. (Ed.), *Desde el País de los Gigantes: Perspectivas Arqueológicas en Patagonia*, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Universidad Nacional de Patagonia Austral, Río Gallegos, pp. 455–469.
- Piana, E.L., Orquera, L., 2009. The Southern Top of the World: the first peopling of Patagonia and Tierra del Fuego and the Cultural endurance of the Fuegian Sea-nomads. *Arctic Anthropology* 46 (1–2), 103–117.
- Piana, E.L., Vázquez, M., 2005. El Sitio Shamakush VIII: puntualizaciones sobre el uso de recursos y la gestión del asentamiento en el canal Beagle. In: *Actas XV Congreso Nacional de Arqueología Argentina*. (i.p.).
- Piana, E.L., Vázquez, M., Álvarez, M., 2008. Nuevos resultados del estudio del sitio Ajej I: un aporte a la variabilidad de estrategias de los canoeros fueguinos. *Runa [online]* 29, 87–100.
- Piana, E.L., Vázquez, M., Rúa, N., 2004. Mischiuen I. Primeros resultados de una excavación de rescate en la costa norte del canal Beagle. In: Civalero, M.T., Fernández, P., Guraieb, G. (Eds.), *Contra Viento y Marea: arqueología de Patagonia*. Instituto Nacional de Antropología y Sociedad Argentina de Antropología, Buenos Aires, pp. 815–832.
- Pingitore, N.E., Fretzdorff, S.B., Seitz, B.P., Estrada, L.Y., Borrego, P.M., Crawford, G.M., Love, K.M., 1993. Dissolution kinetics of CaCO₃ in common laboratory solvents. *Journal of Sedimentary Research* 63 (4), 641–645.
- Ponnusamy, V., Ramasamy, V., Anandakshmi, K., 2006. Effect of preheating in biogenic shells-Thermostimulated luminescence and FTIR study. *Indian Journal of Pure & Applied Physics* 44, 13–19.
- Saxon, E.C., 1979. Natural prehistory: the archaeology of Fuego-Patagonian ecology. *Quaternaria* 21, 329–356.
- Shilito, L.M., Almond, M.J., Nicholson, J., Pantos, M., Matthews, W., 2009. Rapid characterisation of archaeological midden components using FT-IR spectroscopy, SEM–EDX and micro-XRD. *Spectrochimica Acta Part A* 73, 133–139.
- Sorby, H.C., 1879. The structure and origin of limestones. *Quaternary Journal of Geological Society London* 35, 56–95.
- Stein, J.K. (Ed.), 1992. *Deciphering a Shell Midden*. Academic Press, San Diego, California.
- Storch, P.S., 1997. Conservation of archaeological shell objects. *Conservation Notes* 22.
- Sykes, G.A., Collins, M.J., Walton, D.I., 1995. The significance of a geochemically isolated intracrystalline organic fraction within biominerals. *Organic Geochemistry* 23 (11-12), 1059–1065.
- Tivoli, A.M., Zangrando, A.F., 2011. Subsistence variations and landscape use among maritime hunter-gatherers. A zooarchaeological analysis from the Beagle Channel (Tierra del Fuego). *Journal of Archaeological Science* 38, 1148–1156.
- Thompson, V.D., Worth, J., 2011. Dwellers by the sea: native American coastal adaptations along the southern coasts of eastern North America. *Journal of Archaeological Research* 19, 51–101.
- Udomkan, N., Limsuwan, P., 2008. Temperature effects on freshwater snail shells: *Pomacea canaliculata* Lamarck as investigated by XRD, EDX, SEM and FTIR techniques. *Materials Science and Engineering C* 28, 316–319.
- Uhle, M., 1907. The Emeryville Shellmound. *American Archaeology and Ethnology* 7, 1–106.
- Vagenas, N.V., Gatsouli, A., Kontoyannis, C.G., 2003. Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy. *Talanta* 59, 831–836.
- Villagran, X.S., Balbo, A.L., Madella, M., Vila, A., Estevez, J., 2011. Experimental micromorphology in Tierra del Fuego (Argentina): building a reference collection for the study of shell middens in cold climates. *Journal of Archaeological Science* 38 (3), 588–604.

- Vongsavat, V., Winotai, P., Meejoo, S., 2006. Phase transitions of natural corals monitored by ESR spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 243, 167–173.
- Waselkov, G.A., 1987. Shellfish gathering and shell Midden archaeology. *Advances in Archaeological Method and Theory* 10, 93–210.
- Watabe, N., 1965. Studies on shell formation, 11 crystal-matrix relationships in the inner layers of mollusc shells. *Journal of Ultrastructure Research* 12, 351–370.
- Weiner, S., 1979. Aspartic acid-rich proteins: major components of the soluble organic matrix of mollusk shells. *Calcified Tissue International* 29, 163–167.
- Weiner, S., Hood, L., 1975. Soluble protein of the organic matrix of mollusk shells: a potential template for shell formation. *Science* 190 (4218), 987–989.
- Zangrando, A.F., 2009a. Historia evolutiva y subsistencia de cazadores-recolectoresmarítimos de Tierra del Fuego. *Sociedad Argentina de Antropología: Colección. Tesis de Doctorado, University of Buenos Aires.*
- Zangrando, A.F., 2009b. Is fishing intensification a direct route to hunter-gatherer complexity? A case study from the Beagle Channel region (Tierra del Fuego, southern South America). *World Archaeology* 41 (4), 589–608.
- Zangrando, A.F., 2010. Coastal archaeology and hunter-gatherers in Southeastern Tierra del Fuego. *Journal of Island & Coastal Archaeology* 5, 288–291.
- Zolotoyabko, E., Pokroy, B., 2007. Biomineralization of calcium carbonate: structural aspects. *CrystEngComm* 9, 1156–1161.