



**HAL**  
open science

**Rapport d'étude des structures de combustion du site néolithique des Louviers "Zac Cote de la Justice" : approximation chimio-isotopique exploratoire des processus de formation des matières organiques des structures de combustion du site de Louviers**

Par R J March, C Rodriguez Loredo, V Dartois, L Gaudin, Q Borderie, D Aoustin, T K H Nguyen, J Giraud

► **To cite this version:**

Par R J March, C Rodriguez Loredo, V Dartois, L Gaudin, Q Borderie, et al.. Rapport d'étude des structures de combustion du site néolithique des Louviers "Zac Cote de la Justice" : approximation chimio-isotopique exploratoire des processus de formation des matières organiques des structures de combustion du site de Louviers. UMR 6566 CREAAH. 2022. hal-04674016

**HAL Id: hal-04674016**

**<https://hal.science/hal-04674016v1>**

Submitted on 20 Aug 2024

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

**Rapport d'étude des structures de combustion du site néolithique des Louviers «Zac Cote de la Justice » : approximation chimio-isotopique exploratoire des processus de formation des matières organiques des structures de combustion du site de Louviers**

Par R. J. March\* avec la collaboration de C. Rodriguez Loredó\* V. Dartois\*\*, L. Gaudin, Q. Borderie, D. Aoustin \*, T. K. H. Nguyen\* et J. Giraud\*



**Rapport dans le cadre de la convention CNRS -MADE**

**\*UMR 6566 CREAAH \*\* MADE**

**2022**



## Table des matières

<b>1. <u>Introduction</u></b>	<b>3</b>
<i>1.1. Cadre de ce travail</i>	<b>3</b>
<i>1.2 Problématique autour des structures de combustions découvertes à Louviers "Zac Côte de la Justice" (Eure).</i>	<b>3</b>
<i>1.3 Les analyses de la matière organique contenu dans les structures de combustion une contribution à l'étude des comportements humains en relation avec le feu</i>	<b>6</b>
<b>2. <u>Étude analytique de la matière organique des structures de combustion du site de Louviers</u></b>	<b>9</b>
<b>2.1 Matériel et méthodes</b>	<b>9</b>
<i>2.1.1 Le Foyer 221</i>	<b>11</b>
<i>2.1.2 Le Foyer 236</i>	<b>12</b>
<i>2.1.3 Extraction, séparation et analyse des échantillons</i>	<b>15</b>
<i>2.1.4 Analyse GC (Chromatographie gazeuse):</i>	<b>15</b>
<i>2.1.5 Analyse GC-MS (Chromatographie gazeuse spectrométrie de masse):</i>	<b>15</b>
<i>2.1.6 Procédure d'Identification de molécules et Analyses mathématiques et statistiques pratiqués</i>	<b>16</b>
<i>2.1.7 Analyses GC-C-IRMS (Chromatographie gazeuse- Combustion-spectrométrie de masse isotopique)</i>	<b>16</b>
<b>3. <u>Résultats obtenus</u></b>	<b>18</b>
<b>3.1 Concentration et distribution des lipides au sein des échantillons analysés</b>	<b>18</b>
<b>3.2 L'état de conservation des échantillons</b>	<b>21</b>
<b>3.3 L'analyse par familles des molécules : Analyse moléculaire des Alcanes</b>	<b>23</b>
<b>3.4 Une première étude des valeurs isotopiques des alcanes conservés dans des structures de combustion néolithiques</b>	<b>30</b>
<i>3.4.1 Quelle signification pour cette première analyse première exploratoire ?</i>	<b>36</b>
<i>3.4.2 L'analyse isotopique des alcanes en fonction des structures, des couches et des regroupements isotopiques au sein des plantes C3</i>	<b>39</b>
<i>3.4.3 L'analyse isotopique des alcanes par échantillon au sein des plantes C3</i>	<b>43</b>
<b>3.5 Comparaison des inférences isotopiques des alcanes avec les analyses anthracologiques et palynologiques</b>	<b>45</b>
<b>3.6 L'analyse par familles des molécules : Analyse moléculaire des Acides Gras</b>	<b>49</b>
<i>3.6.1 Les acides gras insaturés et ramifiés</i>	<b>49</b>
<i>3.6.2 Les acides gras saturés</i>	<b>51</b>
<b>3.7 La signification des données à travers l'analyse isotopique moléculaire des acides gras saturés.</b>	<b>62</b>
<i>3.7.1 Une première lecture isotopique de acides gras longs et courts</i>	<b>67</b>
<b>4. <u>Conclusion et perspectives</u></b>	<b>86</b>
<b>5. <u>Bibliographie</u></b>	<b>89</b>

# 1. Introduction

## 1.1 Cadre de ce travail

La Mission archéologique départementale de l'Eure (27) (MADE) a réalisé en 2017 une fouille archéologique préventive à Louviers (Zac de la justice). L'intervention visait à compléter la documentation réunie lors de la phase de diagnostic et s'attachait principalement à une occupation de l'âge du Bronze. Dès l'étape préalable, la présence de vestiges mobiliers attribués au Néolithique avait été observée mais non caractérisée.

La fouille de 2017 a révélé la présence de plusieurs structures de combustion à pierre chauffantes. Ces vestiges posent des questions d'ordre chronologique et fonctionnel. Il s'agissait en effet d'en préciser la datation mais aussi d'en éclairer l'articulation avec chacune des occupations, notamment par l'interprétation de leur fonction.

La convention établie à pour objectif de piloter conjointement cette première opération commune sur les structures de combustion, sous le conseil et expertise du CREA AH concernant cette problématique et doit servir d'opération pilote pour mettre en place des futures modalités de coopération sur ce sujet. Plus spécifiquement, cette convention nous a permis de collaborer autour de l'analyse des structures de combustion du site de Louviers en pratiquant une série d'analyses, destinées à déterminer le mode de fonctionnement et la fonction des structures analysées. Ce travail vise à faire la synthèse de l'ensemble des données concernant l'utilisation de l'énergie thermique pour ce site.

## 1.2 Problématique autour des structures de combustions découvertes à Louviers "Zac Côte de la Justice" (Eure).

Lors des fouilles préventives effectuées sur la Zac de la Justice plusieurs structures de combustion ont été retrouvées dont deux sont analysées ici les structures 221 et 236. Les datations réalisées sur charbons de bois provenant de ces structures présentent un éventail chronologique assez large. La plus ancienne « structure 236 » livre un *terminus post quem* compris entre 4911 et 4722 BC (93,4%) Néolithique ancien tandis que la plus récente « structure 221 » indique un intervalle compris entre 4457 et 4352 (95,4%) Néolithique moyen (Tableau n° 1). Selon les données des fouilles ces "foyers en fosse à pierres chauffées" (autre terminologie, Marchand et al. 2009) semblent avoir été implantés anciennement et leur principe s'être inscrit dans la durée.

N° échantillon	Opération	Fait	US	Description	Mode	Masse (g)		
14	AP-150	221	450	charbon	direct	0,23		
16	AP-150	236	456	charbon	direct	0,41		
Datation BP	Datation cal BC	Probabilité	Sous probabilité	Période	Précision	Code labo	$\delta^{13}C$	Courbe de calibration
5570 ± 30	4457 - 4352	95,4%	x	Néolithique	Néolithique moyen	Beta-502045	-28,1 ‰	« IntCal13 », Reimer et al., 2013, Radiocarbon, 55-4
5940 ± 40	4911 - <b>4722</b>	95,4%	93,4%	Néolithique	Néolithique ancien	Beta-502047	-23,8 ‰	« IntCal13 », Reimer et al., 2013, Radiocarbon, 55-4
	<b>4932</b> - 4921		2%					

Tableau n° 1 datation radiocarbone du site de Louviers



Cette problématique s'insère au sein des axes thématiques du CREA AH où un projet sur l'étude des structures de combustion néolithiques est développé depuis 2003 et dont cette convention vient compléter les travaux menés préalablement sur l'étude des structures de combustion à pierres chauffantes employant les silex. Entre ces travaux nous pouvons évoquer le travail effectué sur le site de Les Sablins à Etaples dans le Pas-de-calais où au sommet et au sein de la Formation III, un sol d'occupation bien conservé a été daté de la première moitié du Ve millénaire : moyenne calibrée : 4400/4700 BC (Blicquy, VSG/Cerny ?) (Philippe et al. 2011), ou encore ceux réalisés sur le site de Pézou (Les Clos des Guez) (Leroy et al 2003, Leroy et Lecoivre, 2006) où l'analyse des divers artefacts trouvés sur le site (matériels lithique et céramique) ont fourni des éléments de datation, permettant de rattacher ce site au Néolithique moyen I du Centre-Ouest, soit à la culture du Chambon (entre ~ 4 800 et 4 200 av. J.-C.).

Ainsi, pour la période concernée dans ce rapport, nous assistons à l'émergence d'une pratique récurrente de l'utilisation de roches dans les gestes liés à l'emploi du feu dans des foyers de formes et tailles diverses. Selon notre propre expérience (Laporte et al 2005, March et Lemoine, 2006, Philippe et al 2006, March et al 2007, Hinguant et al 2010 Prost et al 2010, Fromont et al. 2011, Prost et al 2011, Philippe et al 2011, Lucquin et March 2012, March et Cordero 2013, March et al 2014 , Bemilli et al, 2015 a et b ) et les données bibliographiques (Dron et al. 2003 Vaquer et al. 2003, Marchand et al. 2009, Treffort et Alix 2010, Toron 2017, Chopin et al 2018 ) lors de cette période les foyers montrent une sélection des roches en fonction de leur disponibilité environnementale. Ainsi, nous trouvons des foyers liés à l'utilisation des granites, des grès, des silex ou des schistes dans ces différentes formes et disponibilités depuis des galets morainiques, fluviaux ou côtiers, jusqu'au blocs extraits des affleurements naturels dans différentes régions de France. Une caractéristique particulière de ces structures pierreuses semble être le fait de leur présence en groupes ou batteries de structures « contemporaines » et éloignées des zones d'habitat identifiées comme des maisons néolithiques (Treffort et Alix 2010) et même complètement isolées. Ces groupements de structures peuvent être récurrents dans le temps avec des intervalles plus ou moins marqués (2010 Hinguant, 2011 Fromont Toron 2017) et reliés aussi à des sites rituels. Ainsi, leur isolement fréquemment mis en évidence à la faveur des grandes ouvertures pratiquées par l'archéologie préventive tranche avec les batteries de foyers mises en évidence sur plusieurs sites du sud de la France comme sur le site 1 des Acilloux (Muller-Pelletier 2010) à Cournon-d'Auvergne (Puy-de-Dôme). Sans forcer des comparaisons infondées du fait entre autre de décalages chronologiques, il apparaît évident que les fonctions de ces foyers et leurs modalités de d'utilisation sont différentes. Il est donc logique de s'intéresser à la nature de ces structures et de mettre en lumière leurs caractéristiques.

Ces foyers pierreux dont la définition et typologie ont provoqué souvent des difficultés suite aux problèmes liés à leur étude (Hasler 2003, Vaquer et al 2003), ont été fréquemment associés aux « fours polynésiens » au sein de l'école française suite aux travaux développés en Polynésie dans les années 70-80 et leur lien avec les systèmes de reproduction sociale des sociétés mélanésiennes et des rituels liés aux « big-mens » des chefferies, dans lesquels ces fours jouaient un rôle lors des cérémonies liées à la distribution des biens et à l'organisation socio-économique (Frere Sautot, 2003 March, et al 2003 a et b).

Des travaux récents ont associé aussi ces structures à d'autres fonctions comme la préparations de grains, des rituels d'inhumation et des activités domestiques liées à la cuisson indirecte des aliments. Dans les faits un rôle social de ces foyers similaire à celui pratiqué en Polynésie n'a encore jamais pu être démontré, cependant les activités

collectives liées à des structures non domestiques et probablement rituelles semblent être possibles vu les dimensions de certaines structures (sud de la France, Vaquer et al 2003) ou leur positionnement à proximité des sites rituels à haute signification symbolique (Carnac) (2010 Hinguant, 2011 Fromont Toron 2017). Il reste encore à explorer les événements liés aux rites agricoles sachant que le feu a joué un rôle fondamental dans le développement de ces techniques à différents endroits du monde et que les traditions culturelles actuelles reflètent encore ce lien originaire entre le feu et les changements saisonniers pendant les périodes préalables aux récoltes (Gonzalez Alcantud et Buxo Rey, 1997, Pyne, 1997, 2019 )

Cependant les structures à silex du Nord-Ouest de la France n'ont pas encore été répertoriées au sein de ces groupes et la plupart d'entre elles ont des tailles peu importantes par rapport aux structures retrouvées avec d'autres matières premières tels que les granites ou les roches métamorphiques. Simple opportunisme ou choix délibéré par rapport à des propriétés particulières de tel ou tel matériau, l'utilisation du silex dans les foyers à pierres chauffées demeure également un point central pour ce qui est de la gestion des ressources et de la maîtrise technique par rapport à des besoins spécifiques. Le silex présente en effet la caractéristique d'éclater à la chauffe et s'avère par nature inapte à certaines utilisations si ce n'est à jouer le rôle de simple calorifère.

Ainsi, ces structures de combustion des foyers à pierres chauffées associées aux activités humaines qu'elles soient culinaires, artisanales ou simplement destinées à la chauffe ou à l'éclairage, sont très fréquentes durant le Néolithique et jusqu'aux âges des Métaux. Il est donc important de pouvoir leur attribuer une fonction afin d'en éclairer leur position dans le contexte des chaînes opératoires.

Pour pouvoir répondre à ces différentes interrogations, il faut appliquer des méthodes d'analyses comparables inter-sites et intra-sites de façon à déterminer les similarités et différences reliées à ces différentes hypothèses. Ces méthodes sont destinées à répondre à un certain nombre de questions permettant de reconstruire la micro histoire de chaque structure et l'histoire du site dans son ensemble, que nous pouvons énumérer ainsi :

- Quelle était la forme de ce foyer ?
- Quel était son mode de fonctionnement ?
- Quels étaient son mode et sa durée d'utilisation ?
- Quelle était sa fonction ?
- Quelles implications sociétales avait l'emploi de l'énergie thermique par rapport à chaque société ?

Au-delà de la solution technique de chauffe elle-même, le foyer constitue un vecteur d'informations sur les relations de l'Homme à son milieu avant de fournir sur lui-même des informations quant à sa fonction. Ainsi dans le cadre de l'étude du site de Louviers d'autres méthodes ont été mises en place comme les analyses anthracologiques et palynologiques qui vont contribuer à répondre aux questions préalables. En effet, les restes anthracologiques donnent à voir l'environnement de l'époque et certaines des bio ressources à disposition et de fait son appropriation par les individus et peuvent fournir des informations sur les techniques de production de la chaleur, la gestion du combustible et sur le mode de fonctionnement des foyers. L'étude parallèlement menée sur le paléosol en partie conservé et dans lequel les foyers sont implantés permettra de les inscrire dans un contexte plus précis et de confronter les informations environnementales issues de ces

différentes études.

Si le combustible utilisé fournit un détail technique et environnemental, l'étude des résidus organiques en fournit d'autres. L'analyse des biomarqueurs par la chimie organique ou isotopique des matières d'origine animale ou végétale conservée au niveaux microscopique est susceptible de livrer des éléments, d'abord, sur la nature des produits chauffés et le cas échéant sur la préparation des aliments si la structure entre dans le domaine alimentaire comme cela a été démontré dans des travaux préalables sur des structures similaires, puis de nous renseigner sur le paléoenvironnement venant compléter les autres études sur la relation homme et milieu.

Un des corollaires à l'investissement dans la préparation culinaire étant entre autre l'infrastructure disponible, ces renseignements peuvent permettre d'envisager le degré de pérennité de l'installation. Ainsi, des résidus témoignant d'une préparation sommaire argumenteraient davantage en faveur d'une installation fugace tandis que des résidus témoignant de préparations plus élaborées (soupes, ragoûts...) induiraient une installation plus pérenne. L'utilisation de la céramique indispensable à certaines préparations pourrait également alimenter la réflexion sur le type d'occupation. Dans ce sens une étude complémentaire de la même nature que celui-ci sur les contenues des céramiques employées viendrait à enrichir les données obtenues lors de travail.

A cela s'ajoute également la récurrence de l'utilisation des foyers qui confirmerait l'une ou l'autre hypothèse. Les modes de cuisson en aire ouverte ou à l'étouffée (?) peuvent également renseigner sur les types de produits chauffés et permettre également de ne pas écarter trop vite l'hypothèse d'une fonction non alimentaire du foyer.

En somme, s'agissant des structures de combustion rencontrées à Louviers "*Zac Côte de la Justice*" ou d'autres sur des sites du secteur comme « *Alizay-Igoville Port au chanvre, Le Postel, Le Pré Rompu, Le Chêne, Le Fort, Les Limais* " (Marcigny *et al.* 2015), il convient d'en aborder toutes les dimensions. Il s'agit ainsi de les replacer d'une part dans leur contexte chrono-culturel et de les considérer comme des fenêtres sur leur environnement et d'autre part de déterminer les caractéristiques (constitution, typologie, Dron *et al.* 2003 March *et al.* 2003, March *et al.* 2014), les dynamiques internes (mode de chauffe, utilisation(s)) et la position au sein de l'occupation afin d'en cerner la nature et la fonction et leur mode de fonctionnement (March *et al.* 2014). L'objectif qui sous-tend à cette attention consiste aussi dans l'étude d'un savoir-faire maîtrisé, multiple et commun aux populations de la fin de la Préhistoire et de la Protohistoire où des connaissances physiques et des mises en œuvre particulières sont en jeu dans un but précis.

Donc l'objet de ce travail conjoint est d'éclaircir la nature de ces structures, leur mode de fonctionnement et leur fonctions de façon à définir la fonction du site et son rôle au sein du mode de vie de l'époque. Pour atteindre cet objectif une série d'études analytiques ont été déjà entreprises de façon à déterminer leur processus de formation et transformation anthropiques et naturelles pour mieux comprendre les modalités de leur fonctionnement, comme par exemple les études palynologiques et anthracologiques (voir Gaudin, 2019 a et b) ou l'étude de roches chauffées et du fonctionnement thermique des structures (March *et al.* 2021). Plus particulièrement en ce qui concerne ce rapport, il s'agit d'analyser les matières organiques contenue dans ces structures qui peuvent nous aider à répondre à cet ensemble de questions.

### **1. 3 Les analyses de la matière organique contenu dans les structures de combustion une contribution à l'étude des comportements humains en relation avec le feu**

L'analyse des matières organiques contenues dans les structures de combustion nous renseigne sur plusieurs aspects relatifs au mode de fonctionnement et la fonction de ces structures. Lors de différentes activités pratiquées lors de la production et l'emploi de l'énergie thermique diverses molécules organiques appartenant aux composants organiques utilisés pour ces activités sont déposées au sein de ces structures, dont nous pouvons citer : les combustibles de natures diverses, les différents aliments cuits, bouillis, séchés ou rôtis d'origine animale ou végétale, des matières organiques dédiées à des activités artisanales comme des huiles, graisses, résines et miels, utilisées pour la préparation des colorants, mastics ; traitements des peaux et autres et même des produits aromatiques ou hallucinogènes provenant des plantes liées à des activités rituelles, comme les rituels d'inhumation, les cérémonies du passage, etc.

Ces différentes activités requièrent des diverses chaînes opératoires qui vont déterminer les processus de formation des différents dépôts de matière organique que nous pouvons retrouver au sein des structures de combustion. Ces dépôts anthropiques doivent par ailleurs pouvoir être différenciés de la matière organique préexistante dans le contexte naturel où ces activités se sont déroulées, mais encore de composants organiques provenant des processus naturels qui vont contribuer avec des nouveaux apports organiques postérieurs aux occupations à constituer le contexte archéologique que nous allons retrouver lors de nos fouilles.

Ces processus de formation donnent lieu à différentes modalités de préservation de la matière organique que nous pouvons caractériser comme différentes signatures chimiques constituées par des biomarqueurs moléculaires (molécules et familles des molécules). La famille de molécules la plus étudiée au sein de notre discipline est celle des lipides : alcanes, acides gras, di ou tri terpènes triglycérides et stérols ; dérivées de ces processus et qui nous permettent de les identifier. Pour cela, nous employons depuis les années 80 différentes techniques analytiques (GC chromatographie gazeuse, GC-MS Chromatographie gazeuse spectrométrie de masse) (Baldessari et al 1987, March et al. 1989a et b, Pepe et Dizabo, 1989, Pepe et al 1990, Rottländer, 1991 Evershed et al. 1992, Evershed, 1993, March, 1995, 1996, 1999 March et Soler, 1999 March et al 2003a et b), qui nous permettent de reconnaître ces molécules et d'évaluer leur distribution. L'analyse isotopique élémentaire EA- IRMS (Analyseur élémentaire spectrométrie de masse isotopique) et l'analyse isotopiques moléculaires (GC-C-IRMS Chromatographie gazeuse – combustion- spectrométrie de masse isotopique) sont venues s'ajouter aux techniques développées au préalable depuis les années 70 et 2000 pour comprendre l'origine de la matière organique que nous retrouvons au sein des vestiges archéologiques. Le EA-IRMS a été appliqué pour analyser la chaîne trophique à partir des études des valeurs isotopiques du N15 et C13 du collagène ainsi que pour mieux comprendre le cycle du carbone et les relations homme et milieu (De Niro et Epstein 1978). La GC-C-IRMS a été tout d'abord appliquée aux résidus culinaires des céramiques (Evershed 2002, Copley et al 2003, Copley et al 2005a et b, Spangerberg et al 2006, Outram et al. 2009, Gregg, 2009, Gregg et Slater 2010 Craig et al. 2011, 2012 et 2013, Lucquin et al 2016 et Colonese et al 2017) de façon à déterminer l'origine des matières grasses retrouvées à partir de l'analyse des acides gras et clarifier l'origine animale ou végétale de cette famille de lipides, pour ensuite contribuer aussi à différencier les animaux consommés en fonction de leur alimentation (herbivores, carnivores ou omnivores) mais aussi les aliments d'origine terrestre ou marine. Cette technique analytique a été appliquée à l'étude des structures de combustion de divers sites préhistoriques essentiellement pour déterminer les valeurs isotopiques des acides gras et préciser l'origine des matières organiques sur différentes périodes de la préhistoire depuis le paléolithique moyen jusqu'aux périodes modernes et dans différents contextes écologiques (March 2013, March et al 2014,

March, 2017, March et al. 2017, Garcia Piquer et al 2019)

La voie d'analyse des isotopes stables et particulièrement sur le cycle du Carbone a aussi évoluée fortement ces dernières années avec la création de nouvelles bases de références dans plusieurs domaines de recherche reliés à l'écologie, la biogéochimie, la géologie et aux changements climatiques (Eglinton T. I. and Eglinton G. 2008, Bingham et al. 2010, Krull et al. 2006, Kristen et al. 2010). Ainsi, la compréhension de la signification de valeurs des isotopes stables  $\delta^{13}\text{C}$  pour la lecture effectuée dans le domaine archéologique, s'est vue enrichi par des études d'une plus large variété des espèces animales et végétales vivantes ( Bi et al. 2005, Bezabih et al. 2011 ; Vogts et al. 2009) ainsi que par l'exploration des écosystèmes fortement contrastés que n'avaient pas encore été étudiées (zones désertiques, zones froides , littorales maritimes et forêts tempérées) et qui peuvent servir des références pour les paléo-écosystèmes concernant nos recherches sur le passé (Badewien et al. 2015, Bush et McInerney 2015, Chikaraishi, Y., Naraoka, 2003, 2004, et 2007, H Diefendorf et al 2011, 2015, 2017 et 2021, Feakins, 2010, Gao et al. 2015, Garcin et al. 2012 et 2014, Yadav et al. 2017). De la même façon, des nouvelles études liées aux transferts des isotopes stables entre les différents tapis végétales et les sols sous-jacents (Boom et al. 2014, Diefendorf et al 2015 et 2017), les changements de valeurs en fonction des différents moments du cycle annuel (Keeling et al 2010, Sachse et al.2009, Wang et al . 2018), et des processus de dégradation naturelle et transformation de signatures isotopiques liées au processus anthropiques comme : la combustion (Nguyen 2004, Mortazavi 2012), la cuisson ou la dégradation thermique des produits naturels employés par l'homme dans les activités liées à l'emploi de l'énergie thermique (March et al 2017 a et b) et au processus de formation de signatures d'origine anthropique sont venues se greffer sur cette problématique de recherche.

Cet élargissement des conditions de formation et de suivi du processus du cycle du carbone s'est vu accompagné par l'amélioration des techniques existantes et l'incorporation des nouvelles techniques pour la GC-C-IRMS. Ces améliorations ont permis de mesurer les valeurs isotopiques moléculaires avec plus de précision permettant d'étendre récemment l'analyse isotopique des acides gras à d'autres molécules comme les alcanes et les stéroïdes mais ouvrant ainsi des nouveaux champs d'information sur les processus de formation de ces familles de lipides à travers l'analyse d'autres éléments comme l'Hydrogène et l'Oxygène ( Bai et al. 2014, Chikaraishi et Naraoka, 2003 et 2007 Krull et al. 2006, Sachse et al 2009, Garcin et al. 2012, Gao et al. 2015, Feakins et al 2018 et Griepentrog et al. 2019) en plus des analyses du Carbone venant ainsi compléter les travaux nous permettant d'analyser l'origine et les processus de formation des matières organiques retrouvées en contexte archéologique. Ces progrès ont aussi amélioré la lecture et la compréhension des mesures isotopiques « bulk » par EA-IRMS lesquelles étaient appliquées à d'autres domaines de notre discipline reliés à la relation entre l'homme et son milieu.

Les grilles de lecture de ces matières organiques proviennent donc de plusieurs contextes interprétatifs, chimie analytique, chimie moléculaire, écologie, géochimie, chimie du pétrole, biochimie, bio-géochimie et de l'archéologie ainsi que de divers travaux qui ont été développés pour la compréhension des comportements humains liés à l'utilisation du feu dans le passé. Au sein de notre discipline nous avons établi une méthodologie analytique et expérimentale qui conduit à la compréhension de ces processus de formation et nous permet de construire des modèles interprétatifs qui évoluent avec nos connaissances acquises dans le temps en fonction des processus étudiés au sein de cette démarche. Ce travail nous a permis d'identifier des signatures chimiques liées aux modalités de distributions des différentes familles des lipides ainsi qu'à la présence des molécules spécifiques qui nous permettent d'affiner la nature de nos

interprétations sur l'origine de la matière organique retrouvée au sein de ces structures qui se sont vues enrichies récemment par l'application de ces nouvelles approches.

Ainsi, la lecture des matières organiques au sein des structures de combustion peut nous éclairer autant sur les différentes activités développées dans ces structures, et par conséquent leur fonctions que sur leur mode de fonctionnement, en nous fournissant des informations sur les modes de production, gestion, consommation des différentes matières nécessaires à ces activités, les stratégies adaptatives de ces groupes, mais aussi sur les modes de reproduction sociale liées à l'emploi de l'énergie thermique à travers leurs rôles dans la sphère structurale et symbolique. Au-delà de ces informations sur la culture de chaque groupe humain dans le passé les analyses de la matière organique nous fournissent des informations sur le contexte naturel dans lequel ces activités se sont déroulées et les processus taphonomiques qui ont affectés ces structures.

## **2. Étude analytique de la matière organique des structures de combustion du site de Louviers.**

L'objectif de notre travail est d'étudier par des méthodes analytiques différents échantillons des structures de combustion du site de Louviers pour mieux comprendre leur nature, leur composition, leur mode de fonctionnement et leur fonction. Dans le cadre de cette étude deux approches ont été pratiquées. L'étude de la composition chimique des sols (élémentaire et cristallographique) et plus particulièrement de leur contenu organique. Pour y parvenir nous avons appliqué la méthodologie d'analyse spécifique que nous venons de présenter dans notre introduction pour analyser ces témoins organiques des comportements humains liés avec le feu par GC, GC-MS et GC-C-IRMS et ainsi déterminer leur composition et leur signification d'un point de vue archéologique.

### ***2.1 Matériel et méthodes***

La première partie de cette convention correspondant à cette étude était liée à la caractérisation biogéochimique du contenu organique des sols et sédiments de remplissage des structures de combustion pierreuses et impliquait l'étude de 8 échantillons d'un point de vue biogéochimique par GC-C et GC-MS et leur caractérisation isotopique une fois l'appareil en cours d'installation au CREAAH soit installé et mise en fonctionnement. Cette étude est susceptible de préciser la nature des produits chauffés et le cas échéant la préparation des aliments. Au-delà, l'identification du régime alimentaire est susceptible d'apporter des précisions sur les modalités de fréquentation, notamment en termes de saisonnalité.

L'étude des matériaux mis en œuvre peut apporter des informations d'ordre fonctionnel. L'utilisation du silex dans les foyers à pierres chauffées constitue un point important, renvoyant à la gestion des ressources et à la maîtrise technique. Le silex présente en effet la caractéristique d'éclater à la chauffe et s'avère inadapté à certaines utilisations au-delà du rôle de calorifère.

Dans le cadre de cette première convention nous avons étudié les échantillons provenant des sédiments recueillis dans les structures 221 et 236 appartenant au néolithique moyen et ancien ainsi les résultats de ce premier rapport feront référence seulement au contenu sédimentaire de ces deux structures. Pour pouvoir étudier le contenu organique des adhérences des silex analysées il est indispensable de disposer d'une prolongation de cette convention de façon à obtenir le financement nécessaire pour pouvoir effectuer ce travail qui implique un travail supplémentaire par rapport à l'analyse de sédiments pour lequel avait été établie cette première convention.

Dans le temps qui nous a été permis de consacrer à cette étude suite à la pandémie, nous avons analysé quinze échantillons (huit seulement étaient financés) des sédiments des différentes structures sur deux foyers différents. Douze échantillons correspondants au foyer 221 et trois échantillons correspondants au foyer 236 (Tableau n° 2 et 3). Ces échantillons ont été choisis au sein du corpus disponible tout d'abord en fonction de leur masse de façon à disposer d'une quantité suffisante de sédiment et ensuite par ordre stratigraphique pour ainsi analyser au moins un échantillon par couche stratigraphique identifiée. L'idée de cette sélection suivant la position stratigraphique des échantillons était de pouvoir confronter les résultats obtenus entre quatre couches bien différenciées, celle du sédiment encaissant dans lesquels les structures ont été creusées, celle des sédiments identifiés comme des sédiments cendreuse pouvant donc provenir des résidus de combustion, puis celles du sédiment en contact avec les restes de silex chauffés de façon à évaluer les possibles utilisations de ceux-ci; puis celles de sédiments du comblement supérieur de chaque structure de façon à déterminer les éventuelles contaminations récentes suite aux comblements naturels de chaque structure analysée. Suivre la séquence stratigraphique devrait ensuite nous permettre d'évaluer les phénomènes de migrations verticales et possibles contaminations entre les différentes phases sédimentaires.

Finalement, et même si cela excédait les limites du contrat (8 échantillons), nous avons sélectionné d'autres échantillons appartenant aux mêmes couches stratigraphiques mais à des secteurs différents, de façon à explorer les éventuelles différences en composition de matière organique par secteur au sein d'une même couche de la structure 221 qui a été échantillonnée de façon plus complète que la structure 236 de façon à explorer méthodologiquement la pertinence de la prise des échantillons au sein d'une même couche de façon à pouvoir évaluer la représentativité de la sélection effectuée.

Cette analyse approfondie a pu être pratiquée donc essentiellement sur la structure 221 vu le faible nombre d'échantillons dont nous disposons de la structure 236 ainsi que l'absence de sédiments provenant des cendres et du sédiment du comblement pour cette structure. Cependant disposer des échantillons d'une deuxième structure nous a permis d'effectuer une série de comparaison que nous incluons dans ce rapport quand ils seront pertinents.

N°	Fait	SD	lettre	US	Description	Nature	Mass e (g)	Conditionnement
7	221	1/4 SO	L	428	sédiment	comblement supérieur	150	aluminium dans sachet plastique
10	221	1/4 SE	E	428	sédiment	comblement supérieur	170	aluminium dans sachet plastique
13	221	1/4 SE	H2	448	sédiment	sédiment au contact	255	aluminium dans sachet plastique
14	221	1/4 SE	I2	448	sédiment	sédiment au contact	310	aluminium dans sachet plastique
22	221	1/4 SE		449	sédiment	sédiment au contact	545	sachet plastique
24	221	1/4 SO	N2	449	sédiment	sédiment au contact	190	aluminium dans sachet plastique
26	221	1/4 SO		449	sédiment	sédiment au contact	560	sachet plastique
30	221	1/4 NO	G2	450	sédiment	couche cendreuse	180	aluminium dans sachet plastique
31	221	1/4 SE	R2	450	sédiment	couche cendreuse	190	aluminium dans sachet plastique
34	221	1/4 NE	K	7	sédiment	encaissant	295	aluminium dans sachet plastique
35	221	1/4 SE	B3	2	sédiment	encaissant	125	aluminium dans sachet plastique
36	221	1/4 SO	C3	2	sédiment	encaissant	160	aluminium dans sachet plastique

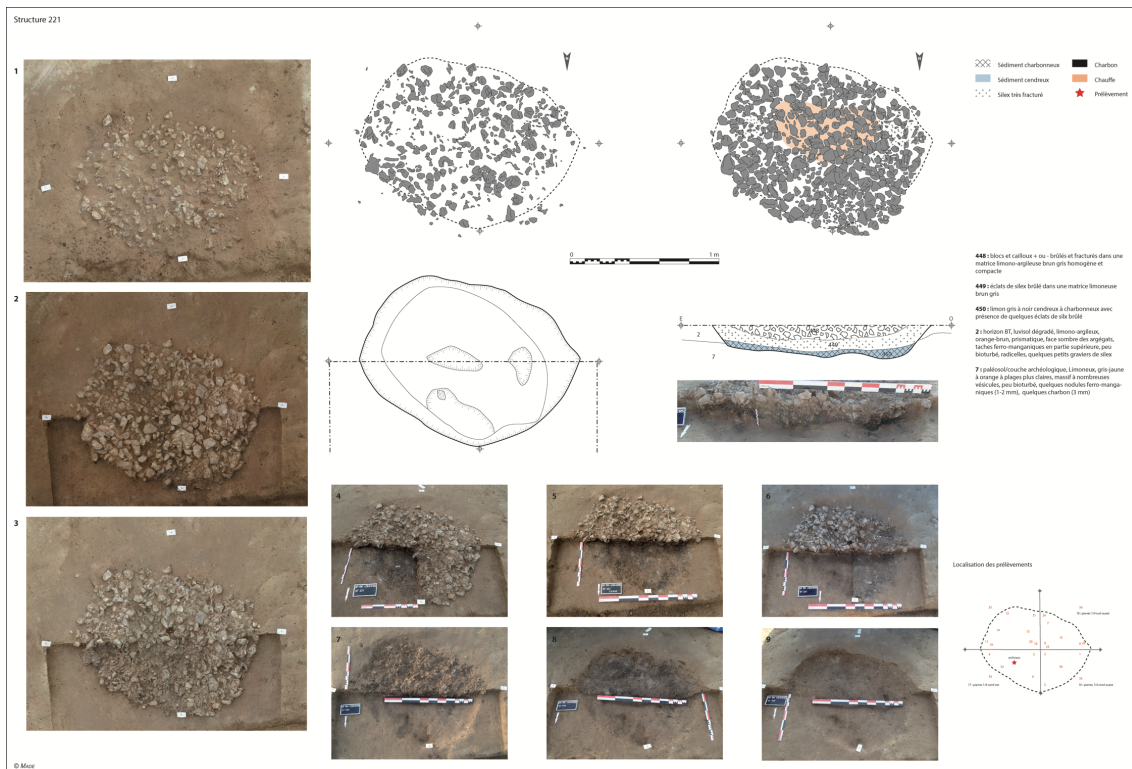
Tableau n° 2 Liste des échantillons de la structure 221

N°	Fait	SD	lettre	US	Description	Nature	Masse (g)	Conditionnement
38	236	1/2 S	5.2	456	sédiment	sédiment au contact	130	aluminium dans sachet plastique



39	236	1/2 N		457	sédiment	sédiment au contact	155	aluminium dans sachet plastique
40	236	1/2 S	5.3	2	sédiment	encaissant	185	aluminium dans sachet plastique

Tableau n°3. Description des échantillons analysés



Plan n° 1 structure 221 séquence de fouille et coupe stratigraphique (Cliche V. Dartois MADE avec modifications)

### 2.1.1 Le Foyer 221 (Néolithique moyen)

Pour cette structure nous avons analysé, un total de 12 prélèvements :

- Deux (2) prélèvements de sédiment appartenant à la couche de comblement supérieur correspondants à l'unité stratigraphique 428 (n°7 et 10) provenant de deux quarts de la structure : SO et SE.
- Deux (2) prélèvements de l'unité stratigraphique 448 (n°13 et 14) provenant du sédiment au contact avec les silex provenant du quart SE.
- Trois (3) prélèvements de la couche 449 caractérisée par des éclats de silex brûlé dans une matrice limoneuse brun gris dont 7 (n°22 ; 24 et 26 ) provenant du sédiment au contact avec les silex provenant de deux quarts de la structure : SO et SE.
- Deux (2) prélèvements de la couche 450 constituée par un limon gris à noir cendreuse à charbonneux avec présence de quelques éclats de silex brûlé, ces deux prélèvements provenant des sédiments de la couche cendreuse du quart NO et SE (n°30 et 31)
- Un (1) prélèvement (n°34) de la couche 7 paléosol/couche archéologique, limoneux, de coloration gris-jaune à orange à plages plus claires, à caractère massif avec des nombreuses vésicules, peu bioturbé et présentant quelques nodules Ferromanganiques (1-2 mm), quelques charbons (3 mm) (Plan n° 1 et Fig.4).

L'ensemble de ces prélèvements a fourni 253 roches (19318,30 gr) et 25420 esquilles (2747,97 gr). Qu'ont été étudiées dans le précédent rapport ( March et al 2021)

et qui pressentaient des adhérences de matière organique et qui seront étudiées une fois fini la première étape de cette convention que nous avons consacré à l'étude du contenu organique des sédiments

US 428		
US 448		
US 449		
US 450	30	
US 7		34
US 2		
	<b>NO</b>	<b>NE</b>
	<b>SO</b>	<b>SE</b>
US 428	7	10
US 448		13-14
US 449	24-26	22
US 450		31
US 7		
US 2	36	35

échantillons de sédiments

Figure n° 1 : La répartition de prélèvements des sédiments du foyer 221 en fonction des US et des secteurs de la structure

### 2.1.2 Le Foyer 236 (néolithique ancien)

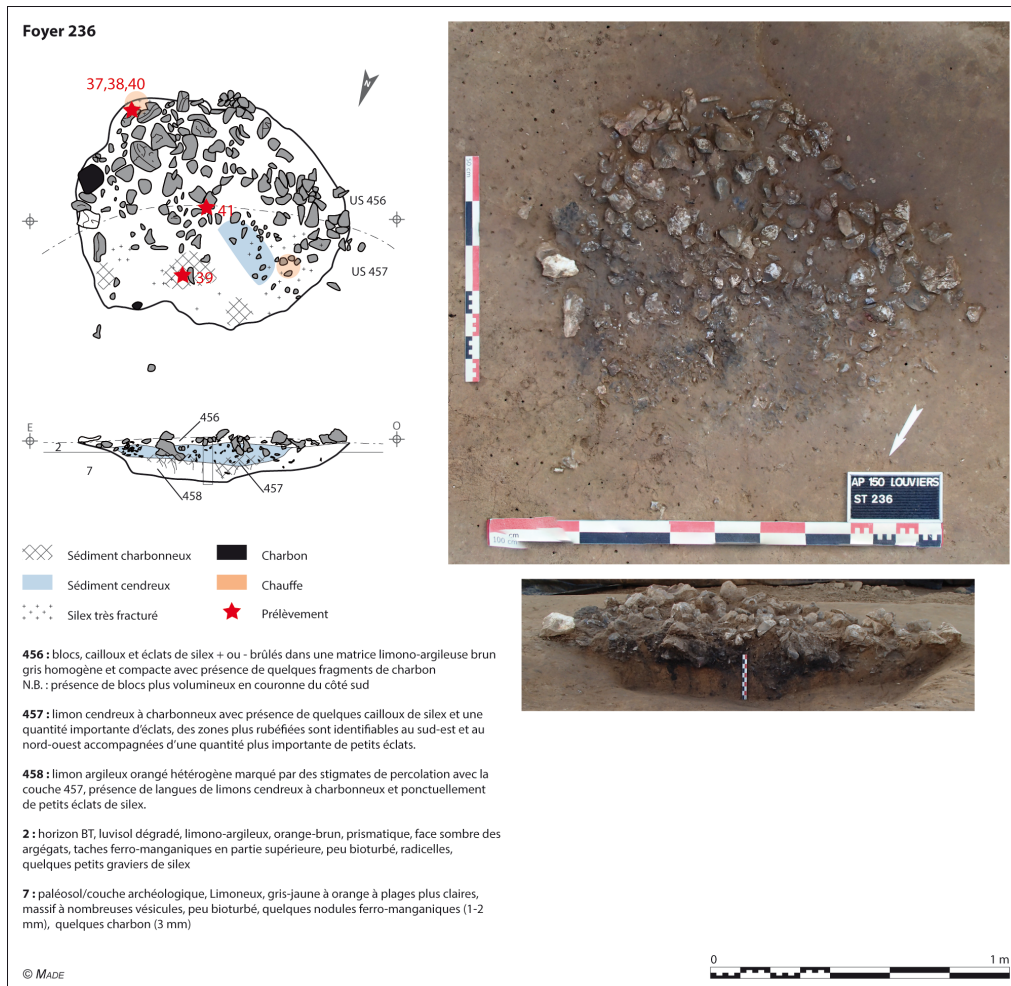
Pour cette structure ( Plan n° 2 et Tableau n° 5) nous disposons seulement de quatre échantillons dont trois ont été étudiés :

- Un échantillon de sédiment provenant du remplissage du foyer et appartenant à la couche de sédiment au contact avec les silex et à l'unité stratigraphique 456 (n° 38) constituée par des blocs ( galets ) , cailloux et éclats de silex, plus ou moins brûlés dans une matrice limono-argileuse brun gris homogène et compacte avec présence de quelques fragments de charbon il est à signaler que cette couche présentait des blocs plus volumineux en couronne du côté sud.
- Un autre échantillon provenant aussi au sédiment au contact avec les silex correspondant à l'unité stratigraphique 457 (n°39). Cette unité stratigraphique était constituée par un limon cendreuse à charbonneux avec présence de quelques cailloux de silex et une quantité importante d'éclats. Au sein de cette couche des zones plus rubéfiées sont identifiables au sud-est et au nord-ouest accompagnées d'une quantité plus importante de petits éclats.
- Finalement un troisième échantillon du sédiment provenant du sédiment encaissant de l'unité stratigraphique n°2 ( n°40) correspondant à l'horizon BT. Il s'agit d'un luvisol dégradé, limono-argileux, de coloration orange-brun, présentant des formes prismatiques, avec des faces sombre des agrégats et taches Ferro-manganiques en partie supérieure, peu bioturbé et contenant des radicules et quelques petits graviers de silex.
- Les échantillons 38 et 40 provenaient de la moitié sud de la structure tandis que l'échantillon 39 provenait de la moitié nord.

Bien évidemment, cet échantillonnage provenant des couches du néolithique ancien est moins représentatif que celui analysé pour la structure 22. Nous manquons des données du comblement et d'autres couches internes que la couche de contact. Les données présentes ici pourront être donc considérées seulement à titre comparatif et informatif sur le contenu des échantillons étudiés et comme un complément des informations obtenues pour la structure 221.

Au sein de ces échantillons nous avons retrouvé 1 seule roche au sein du prélèvement n°38 appartenant à la US 456 correspondante à la concentration des roches supérieures de cette structure. Comme pour la structure 221 certains des fragments de

cette roche présentait des adhérences organiques. Cet échantillon contenait aussi le plus grand nombre d'esquilles retrouvées au sein de ces échantillons analysés auparavant de cette couche (March et Rodriguez Loredo, 2021).



Plan n° 2 : structure 236 et coupe stratigraphique (Cliche V. Dartois MADE avec modifications)

Foyer	221	236
Prélèvement de galets	5	1
Prélèvement de sédiment au contact	12	2
Prélèvement de sédiment encaissant	4	1
Colonne micromorphologique	non	oui
Détermination anthracologique	oui	oui
Datation radiocarbone	4457-4352 cal BC (95,4%)	4911-4722 cal BC (93,4%)
Evaluation carporestes	négatif	négatif
Test palynologique	oui	oui
Fouille	quart	moitié
Relevé plan	oui	oui
Relevé coupe	oui	oui
Clichés	oui	oui
Photogrammétrie	oui	oui
Orthophotographie	oui	oui

Tableau n°4. Liste des prélèvements du site de Louviers et descriptive synthétique des méthodes de fouille et études analytiques effectuées sur ces prélèvements

N°	Fait	SD	lettre	US	Description	Nature	M (g)	Conditionnement
1	221	1/4 NO	B	428	sédiment	comblement supérieur	85	aluminium dans sachet plastique
2	221	1/4 NO	C	428	sédiment	comblement supérieur	120	aluminium dans sachet plastique
3	221	1/4 NO	D	428	sédiment	comblement supérieur	105	aluminium dans sachet plastique
4	221	1/4 NE	H	428	sédiment	comblement supérieur	90	aluminium dans sachet plastique
5	221	1/4 NE	I	428	sédiment	comblement supérieur	115	aluminium dans sachet plastique
6	221	1/4 NE	J	428	sédiment	comblement supérieur	135	aluminium dans sachet plastique
7	221	1/4 SO	L	428	sédiment	comblement supérieur	150	aluminium dans sachet plastique
8	221	1/4 SO	M	428	sédiment	comblement supérieur	125	aluminium dans sachet plastique
9	221	1/4 SO	N	428	sédiment	comblement supérieur	105	aluminium dans sachet plastique
10	221	1/4 SE	E	428	sédiment	comblement supérieur	170	aluminium dans sachet plastique
11	221	1/4 SE	F	428	sédiment	comblement supérieur	80	aluminium dans sachet plastique
12	221	1/4 SE	G	428	sédiment	comblement supérieur	135	aluminium dans sachet plastique
13	221	1/4 SE	H2	448	sédiment	sédiment au contact	255	aluminium dans sachet plastique
14	221	1/4 SE	I2	448	sédiment	sédiment au contact	310	aluminium dans sachet plastique
15	221	1/4 SO	Z	448	sédiment	sédiment au contact	150	aluminium dans sachet plastique
16	221	1/4 NO		448	galets	silex chauffé et fragmenté	3945	sachet plastique
17	221	1/4 NE		448	galets	silex chauffé et fragmenté	4710	sachet plastique
18	221	1/4 SO		448	galets	silex chauffé et fragmenté	3675	sachet plastique
19	221	1/4 SE	J2	449	sédiment	sédiment au contact	105	aluminium dans sachet plastique
20	221	1/4 SE	K2	449	sédiment	sédiment au contact	105	aluminium dans sachet plastique
21	221	1/4 SE	L2	449	sédiment	sédiment au contact	135	aluminium dans sachet plastique
22	221	1/4 SE		449	sédiment	sédiment au contact	545	sachet plastique
23	221	1/4 SO	M2	449	sédiment	sédiment au contact	190	aluminium dans sachet plastique
24	221	1/4 SO	N2	449	sédiment	sédiment au contact	190	aluminium dans sachet plastique
25	221	1/4 SO	O2	449	sédiment	sédiment au contact	300	aluminium dans sachet plastique
26	221	1/4 SO		449	sédiment	sédiment au contact	560	sachet plastique
27	221	1/4 NE		449	sédiment	sédiment au contact	370	aluminium dans sachet plastique
28	221	1/4 NE		449	galets	silex chauffé et fragmenté	7790	sachet plastique
29	221	1/4 NO		449	galets	silex chauffé et fragmenté	5715	sachet plastique
30	221	1/4 NO	G2	450	sédiment	couche cendreuse	180	aluminium dans sachet plastique
31	221	1/4 SE	R2	450	sédiment	couche cendreuse	190	aluminium dans sachet plastique
32	221	1/4 NE	S	450	sédiment	couche cendreuse	145	aluminium dans sachet plastique
33	221	1/4 NO	A	7	sédiment	encaissant	425	aluminium dans sachet plastique
34	221	1/4 NE	K	7	sédiment	encaissant	295	aluminium dans sachet plastique
35	221	1/4 SE	B3	2	sédiment	encaissant	125	aluminium dans sachet plastique
36	221	1/4 SO	C3	2	sédiment	encaissant	160	aluminium dans sachet plastique

N°	Fait	SD	lettre	US	Description	Nature	M (g)	Conditionnement
37	236	1/2 S	5.1	456	galets	silex chauffé et fragmenté	515	aluminium dans sachet plastique
38	236	1/2 S	5.2	456	sédiment	sédiment au contact	130	aluminium dans sachet plastique
39	236	1/2 N		457	sédiment	sédiment au contact	155	aluminium dans sachet plastique
40	236	1/2 S	5.3	2	sédiment	encaissant	185	aluminium dans sachet plastique
41	236	1/2 S		456-8	sédiment	colonne micromorphologique	x	aluminium dans sachet plastique

Tableau n°5. Liste des prélèvements du site de Louviers et descriptive synthétique des méthodes de fouille et études analytiques effectuées sur ces prélèvements

### 2.1.3 Extraction, séparation et analyse des échantillons

Les sédiments correspondants aux échantillons ont été collectés sur le site, avec des cuillères stériles, et placés dans des feuilles d'aluminium avant d'être stockés dans des sacs en plastique pour éviter la contamination par des plastifiants.

Les échantillons ont été extraits deux fois avec 60 ml à 300 ml (en fonction du volume) d'une solution de chloroforme / méthanol (2: 1) par ultrasonication pendant 90 min à 40 ° C. La solution obtenue (38% et 43%, poids d'extrait sec, poids total de l'échantillon) a ensuite été séparée selon la méthode de McCarthy et Duthie (1962) par chromatographie sur colonne sur gel de silice imprégné de potasse (10 g). Les composés neutres ont été élués en premier avec de l'éther éthylique (100 ml). Les composés acides, élués avec de l'acide formique à 2% dans de l'éther (100 ml) ont été dérivés dans leur ester méthylique par traitement avec du chlorure d'acétyle dans une solution de méthanol pendant 20 min à 80 ° C. La fraction neutre a été encore séparée selon le groupe fonctionnel par chromatographie sur colonne (5 g de silice) en quatre sous-fractions par élution avec 50 ml de mélanges heptane / éther de polarité croissante (1: 0, 3: 1, 1: 1, 0 :1). Chaque sous-fraction contient respectivement des hydrocarbures, des cétones et des alcools. La séparation de la fraction neutre a permis une meilleure identification des composants mineurs.

Même avec les précautions prises certains échantillons présentés dans cette étude contiennent une contamination par plastifiants. Ainsi, pour vérifier l'origine des ces contaminations des blancs de laboratoire ont été régulièrement analysés afin de tester l'absence de contamination au laboratoire des extraits de matière organique obtenus. Nous avons donc pu déterminer qu'il existait au préalable une contamination par plastifiants provenant du site celle-ci pourrait provenir ou d'un badge de protection ou bien des contaminations du système agraire avec des traces de micro plastiques phénomène de plus en plus récurrent dans la nature.

Les quatre sous-fractions de lipides obtenues et la fraction acide ont ensuite été analysées par GC (chromatographie en phase gazeuse) et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC / MS). Les composés ont été identifiés par leur temps de rétention dans le GC, leur modèle de fragmentation dans le MS et en faisant correspondre leurs spectres de masse aux spectres de référence de la littérature ou des bibliothèques (NBS75K et Wiley).

### 2.1.4 Analyse GC (Chromatographie gazeuse):

Les analyses GC ont été effectuées avec un appareil Hewlett Packard (série HP 6890) équipé d'un détecteur FID à une température de 250 ° C et avec une colonne capillaire apolaire DB1-MS 100 % diméthylpolysiloxane, de 0,25 mm de diamètre interne , 60 m de longueur, 0,25 µm d'épaisseur de phase). De l'hélium a été utilisé comme gaz vecteur (débit de 1 ml / min). L'injection s'est faite en méthode *splitless* à une température de 250 ° C. La température du four a été augmentée de 40 ° C à 300 ° C à 4 ° C min<sup>-1</sup> et maintenue pendant 30 minutes à 300 ° C.

### 2.1.5 Analyse GC-MS (Chromatographie gazeuse spectrométrie de masse):

Les analyses GC / MS ont été effectuées avec un appareil Hewlett Packard (HP 5735 couplé à un détecteur sélectif de masse quadripolaire HP 5973) équipé d'une colonne capillaire apolaire DB1-MS 100 % diméthylpolysiloxane, de 0,25 mm de diamètre interne , 60 m de longueur, 0,25 µm d'épaisseur de phase). La chromatographie est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse GC. La MS a été opérée en mode choc électronique à 70 eV, température source de 250 ° C, courant

d'émission de 1 mA et détection d'ions multiples avec une gamme de masse de 40 à 800 amu.

#### 2.1.6 Procédure d'Identification de molécules et Analyses mathématiques et statistiques pratiqués

Cette analyse s'est centrée sur plusieurs familles des lipides. Les acides gras saturés, insaturés et ramifiés, les alcanes linaires et les stérols ont été étudiés.

L'identification et quantification des molécules ont été obtenues via les logiciels MSD CHEM et HP CHEM utilisant les bibliothèques NIST et les spectres de nos collections de référence de produits naturels et expérimentaux (d'origine anthropique). La quantification des concentrations en µg/g est effectuée à partir de l'analyse standards de mélanges à concentration connue et variée des familles de molécules analyses alcanes acides gras et stérols (SIGMA-ALDRICH ET SUPELCO)

La quantification des molécules est effectuée à partir des courbes de correction massique construites avec des étalons par famille de molécules injectées à différentes concentrations sur la même colonne donnant lieu à un facteur de correction en fonction du type de molécules, de la longueur des chaînes moléculaires et de leur concentration respective.

Les analyses mathématiques et statistiques des données chimiques sont réalisées à l'aide des programmes informatiques variés Excel, Past, JMP. Les analyses factorielles par composantes principales ont été réalisées suivant la covariance ou la corrélation des composants (Acides gras et Alcanes) de nos échantillons. De la même façon, nous avons appliqué diverses méthodes statistiques et mathématiques (Statistiques élémentaires, Tests de corrélations, analyses Bi-varies, AFC, ACP, Classifications hiérarchiques, Index CPI OEP, ACL, etc. ainsi que des modélisations mathématiques tels que différentes types de régressions et autres pour l'analyse de nos données.

#### 2.1.7 Analyses GC-C-IRMS (Chromatographie gazeuse- Combustion-spectrométrie de masse isotopique)

Ces analyses ont été pratiquées hors du cadre de cette convention de façon à obtenir des nouvelles informations concernant nous aidant à mieux comprendre les origines des molécules organiques analysées tout en nous permettant d'améliorer nos inférences en ce qui concerne autant les activités anthropiques développées au sein de ces structures que leur contexte paléo environnemental. Cette analyse a été pratiquée à titre exploratoire sur deux familles de molécules les alcanes et les acides gras saturés ce qui est une première pour l'archéologie de structures de combustion pierreuses du néolithique .

La teneur en carbone 13 des acides palmitique (C16:0) et stéarique (C18:0) sous leur forme d'ester méthylique d'acide gras (FAME) et des alcanes linéaires (C27, C29, et C31) a été déterminée par spectrométrie de masse par l'équipement anthrovision (Plateforme LAGO CREA AH - CPER-Buffon) constitué par un chromatographe en phase gazeuse , combustion et spectrométrie de masse à rapports isotopiques (GC-C-IRMS) sur un HP7890B (Agilent Technologies, Hewlett Packard) interfacé avec un spectromètre de masse à rapport isotopiques Vision Isoprime (Elementar, Manchester, Royaume-Uni). En bref, (voir plus en détail dans la figure 2) le courant d'effluent de la colonne capillaire GC pénètre dans un four de combustion où les composés sont brûlés quantitativement en CO<sub>2</sub> et en eau. L'eau est ensuite retirée du flux porteur à l'aide d'un piège cryogénique et le CO<sub>2</sub> dérivé de l'échantillon est ensuite analysé dans l'IRMS de haute précision pour sa teneur en carbone 13 ( $\delta^{13}\text{C}$ ). Dans les deux systèmes, les



températures dans l'interface et le four de combustion ont été réglées à 300° C et 840° C respectivement et le gaz vecteur (He) a été réglé à un débit constant de 1 ml / min.



Simultaneous compound identification and isotopic  $\delta^{13}\text{C}$  analysis

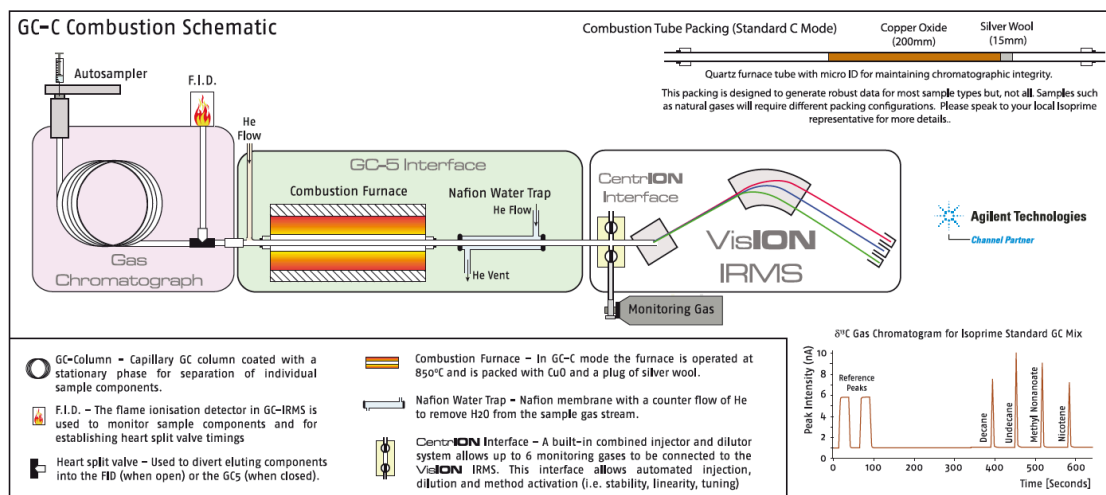


Fig. 2. Schéma de fonctionnement du système de GC- C- IRMS Anthrovision elementar isoprime CREA AH

La séparation des esters méthyliques d'acides gras et des alcanes a été réalisée sur une colonne capillaire DB1-MS 100 % diméthylpolysiloxane, de 0,25 mm de diamètre interne, 60 m de longueur, 0,25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de phase). En fonction des concentrations des FAME (dilution 1 ml) et des alcanes (dilution ; 0,15 ml), les échantillons ont été injectés en mode fractionné ou sans division et analysés au moins en triple pour les acides gras et en double pour les alcanes.

Dans cette étude, les meilleures conditions chromatographiques étaient les suivantes: la température de l'injecteur était de 280° C, la colonne a été maintenue isotherme à 40° C pendant 1 min après l'injection, puis la température a été augmentée à 300° C à 4° C / min, où elle reste stable pendant 30 minutes.

La composition isotopique stable du carbone est rapportée dans la notation conventionnelle delta par mil ( $\delta^{13}\text{C} \text{‰}$ ), exprimée par rapport au standard international Vienna Pee Dee Belemnite (V-PDB) via l'équation suivante avec l'aide du logiciel ION-OS spécialement conçue pour effectuer l'analyse de ces rapports Fig. n° 3:

$$\delta^{13}\text{C} \text{‰} = \left[ \left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{sample}} / \left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}} - 1 \right] \times 10^3$$

Fig. n°3 équation de calcul des valeurs isotopiques par rapport aux standards Internationaux

Cet étalonnage se fait via l'injection d'un gaz de CO<sub>2</sub> de référence connecté au système IRMS pour introduire directement dans la source 2 impulsions au début et à la fin de chaque détermination isotopique. Les analyses ont toutes été effectuées à l'aide du logiciel ION-OS pour Isoprime (version 4.5). La répétabilité et la précision des impulsions de gaz de référence dans chaque essai ont été meilleures que la spécification 0,3 ‰ du système. La teneur en  $\delta^{13}\text{C}$ , du CO<sub>2</sub> de référence a été précédemment calculée via une étude comparative inter-laboratoires utilisant 6 standards différents analysés dans 20 laboratoires soit avec des systèmes EA-IRMS ou GC-C-IRMS.



Les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  des FAMES ont été corrigées pour tenir compte modification du contenue en Carbone des acides gras suite à l'emploi du réactif de méthylation. Ce décalage isotopique a été calculé par une équation de bilan massique:

$$\delta^{13}\text{CFAME} = f_{\text{FA}} \delta^{13}\text{CFA} + f_{\text{MeOH}} \delta^{13}\text{CMeOH}$$

où  $\delta^{13}\text{CFAME}$ ,  $\delta^{13}\text{CFA}$  et  $\delta^{13}\text{CMeOH}$  sont les compositions isotopiques de carbone de l'ester méthylique d'acide gras, de l'acide gras et du méthanol utilisé pour la méthylation de l'acide gras, respectivement, et  $f_{\text{FA}}$  et  $f_{\text{MeOH}}$  sont les fractions de carbone dans l'ester méthylique d'acide gras en raison de la chaîne alcanoïque et du méthanol, respectivement. Dans ce cas, les valeurs pour FA sont 16/17 pour C16:0 et 18/19 pour C18:0. La teneur en carbone 13 du méthanol a été analysée par EA-IRMS (CA1500 NC Elemental Analyzer, Carlo Erba, Milano, Italie / spectromètre de masse à rapport isotopique Isoprime, GV Instruments, Manchester, Royaume-Uni):

$$\delta^{13}\text{CMeOH} = -40,5 \text{ ‰} \text{ (n = 5, SD = 0,3 ‰)}.$$

Enfin, la précision analytique quotidienne et à long terme de notre système GC-C-IRMS a été vérifiée par l'injection d'un mélange interne de FAME (Sigma Aldrich Standards- SUPELCO) et des alcanes C20 à C40 (SUPELCO) ainsi dans chaque lot d'analyse: les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  pour C16: 0 et C18: 0 pour valider la répétabilité de la méthode.

### 3. Résultats obtenus

#### **3.1 Concentration et distribution des lipides au sein des échantillons analysés**

Les concentrations moyennes des lipides obtenus pour les échantillons est de 1,16 ( $\mu\text{g/g}$ ). Ces concentrations varient sensiblement entre les différents échantillons avec une concentration minimale de 0,35 ( $\mu\text{g/g}$ ) pour l'échantillon 221-35 provenant de l'encaissant de la structure 221 et une maximale de 4,16 ( $\mu\text{g/g}$ ) provenant de l'échantillon 221-26 prélevé dans le sédiment de contact avec les silex chauffés de cette structure. ). Il est à remarquer que nous avons noté que les concentrations diffèrent parfois au sein de la même couche ce qui était un des objectifs du travail additionnelle que nous avons effectué dans le cadre de ce contrat de collaboration recherche pour vérifier la signification de l'analyses de plusieurs échantillons appartenant aux même couches d'origine (fig. n°4).

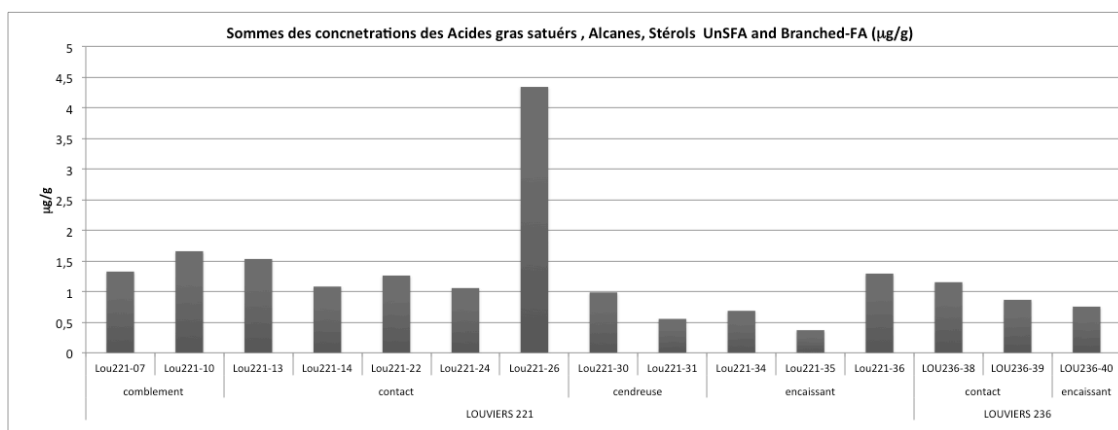


Fig. n°4 Concentrations ( $\mu\text{g/g}$ ) des lipides par échantillons du site des Louviers

La distribution moyenne par couche, tous échantillons confondus, montre des concentrations allant du 0,16 ( $\mu\text{g/g}$ ) pour les échantillons provenant de la couche cendreuse (structure 221) au 0,32 ( $\mu\text{g/g}$ ) pour la couche en contact avec les silex dont la moyenne est fortement influencée par la très forte concentration de l'échantillon 26 de la structure 221. (Fig. n° 5).

Pour la structure 221 étudiée plus en détail la moitié Ouest de la structure contenait plus de matières organiques que la moitié Est sauf pour le comblement supérieur où cette situation est inversée.

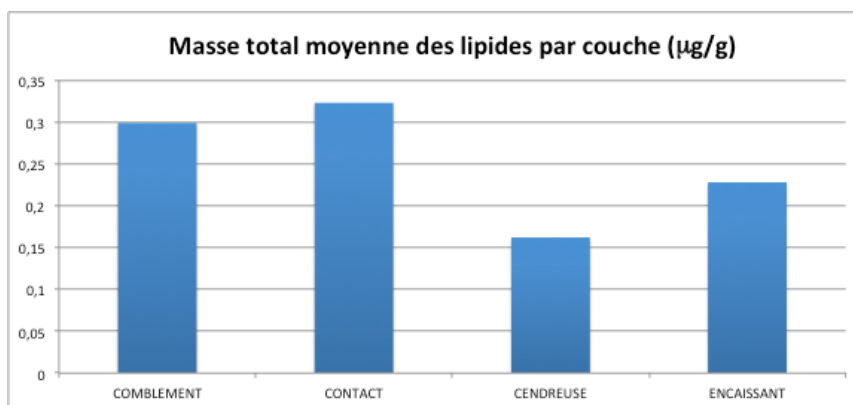


Fig. n°5 Concentrations ( $\mu\text{g/g}$ ) des lipides selon les couches des structures du site des Louviers

A priori La faible concentration de matière organique de la couche cendreuse pourrait être en lien avec la nature de celle-ci, si elle est véritablement le fruit de l'accumulation des résidus de combustion. De même, les sédiments en contact pourraient être plus riches suite à la présence des roches chauffées et à leurs possibles utilisations témoignant d'un rapport entre ces roches et des concentrations des lipides dans le sédiment, la concentration plus faible de l'encaissant pourrait bien démontrer l'origine anthropique des lipides observées au sein du sédiment de contact et des couches cendreuse. Finalement, la concentration moyenne du comblement pourrait indiquer un apport de matière organique d'origine naturelle récente et postérieur au fonctionnement de structures.

Par rapport aux familles de molécules étudiées nous pouvons constater une large dominance des acides gras saturés, suivis par les alcanes, sauf pour trois échantillons 221-10 (comblement) 221,26 (sédiment de contact) et 236-40 (encaissant) dans lesquels les alcanes sont majoritaires. De la même façon nous avons constaté l'absence de stéroïdes ainsi que la présence des acides gras ramifiés dans tous les échantillons. L'absence de stéroïdes et la présence des acides ramifiés indiquent une activité bactérienne sur les lipides au sein de l'ensemble étudié (Fig. n°6).

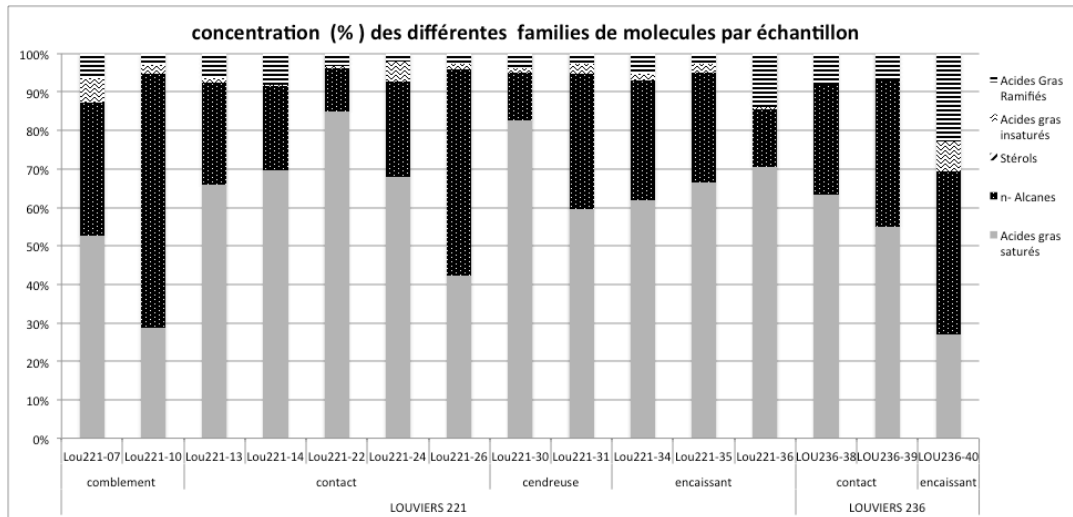


Fig. n°6 distribution de chaque famille des lipides analysés dans ce travail ( Acides gras saturés, ramifiés, insaturés, Alcanes, et Stérols au sein des échantillons étudiés

La distribution des différentes familles des lipides étudiées au sein de chaque structure est assez similaire en fonction des couches analysées avec un dominance des acides gras saturés suivi par les alcanes, les acides gras ramifiées et les acides gras insaturés, avec une légère augmentation dans la proportions des acides gras ramifiés et une diminution des acides gras saturés pour la structure 236. Ce résultat est expliqué par la forte concentration d'acides ramifiés au sein de l'encaissant de la structure 236. Cette particularité de l'échantillon 236-40 explique aussi la forte concentration observée au sein de la couche du sédiment encaissant du site (Fig. n° 7 et 8 ). Au sein de cette distribution par couche, nous pouvons remarquer la très forte concentration proportionnelle des acides gras dans la couche cendreuse ainsi que dans la couche de contact ainsi que l'inversion de cette tendance dans la couche de comblement ou les alcanes dominant les échantillons.

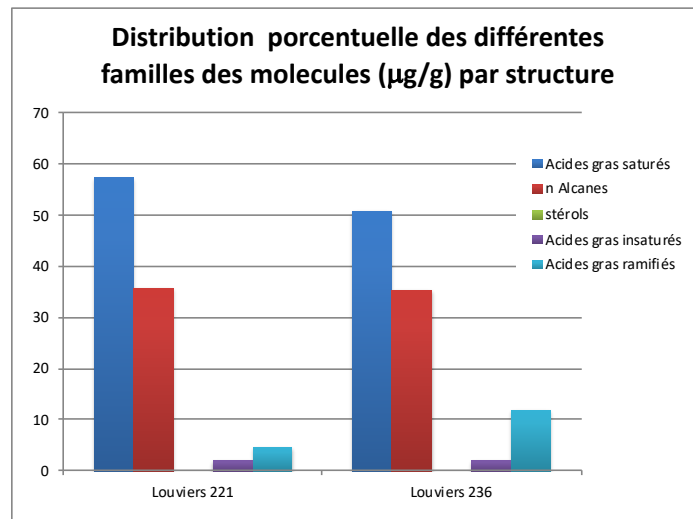


Fig. n°7 distribution de chaque famille des lipides analysés dans ce travail (Acides gras saturés, ramifiés, insaturés, Alcanes, et Stérols au sein des structures 221 et 326

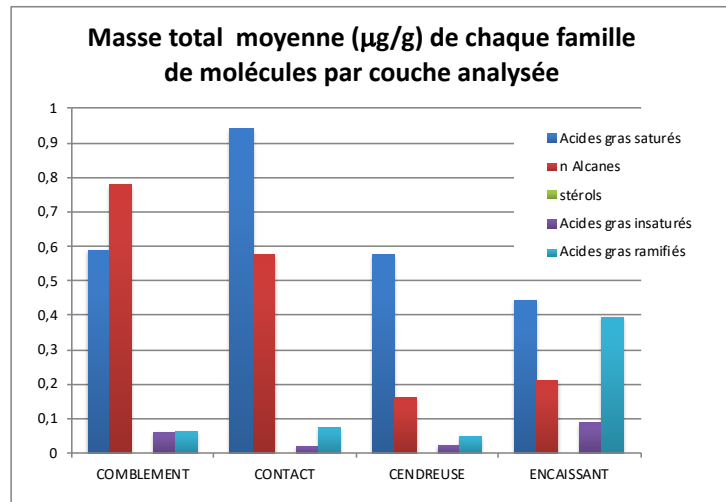


Fig. n°8 distribution de chaque famille des lipides analysés dans ce travail (Acides gras saturés, ramifiés, insaturés, Alcanes, et Stérols) au sein des couches sédimentaires identifiées au sein des structures de combustion 221 et 236

Cette dominance des acides gras dans les couches associées à l'activité anthropique, la présence des roches chauffées et la présence de résidus de combustion pourrait indiquer une origine anthropique des acides gras contenus au sein des foyers, cependant nous constatons aussi une dominance des acides gras sur les alcanes dans les échantillons en provenance du sédiment encaissant. Vu que les échantillons du sédiment encaissant proviennent des échantillons prises en dessous des foyers ceci pourrait indiquer une contamination anthropique du substrat par les restes de matière organique déposés dans les structures lors de leur activité.

L'absence des stérols présentes au sein de l'ensemble des échantillons analysés indique une forte dégradation de la matière organique sur ce site.

### 3.2 L'état de conservation des échantillons :

Pour les alcanes et les acides gras saturés l'état de conservation est analysé à partir de l'application du CPI (*Carbon Préférence Index*) (March et al. 2017). Cette formule permet l'analyse de la dégradation de ces familles moléculaires à partir du rapport existant entre les molécules paires et impaires de ces deux familles de lipides (fig. 9) Ces données permettent de déterminer de façon indépendante la conservation des échantillons pour ces deux familles moléculaires et viennent compléter les observations préalables suite à la présence des acides ramifiées indiquant une activité bactérienne pour certains échantillons ainsi que l'absence de stérols. Il faut noter que ces molécules linéaires ont un comportement complètement différent des acides insaturés ramifiés et des stérols en ce qui concerne leur dégradation vu qu'elles sont moins facilement dégradables par les bactéries suite à leur absence de double liaisons et ramifications, et résistent mieux aux changements vu aussi l'absence dans leur compositions des fonctions (OH). Plus les valeurs du CPI sont faibles (proches de 1) plus un échantillon est dégradé.

$$\text{CPI (alkanes)} = \frac{1}{2} \left[ \frac{\sum_{21}^n \text{odd}}{\sum_{20}^{n-1} \text{even}} + \frac{\sum_{21}^n \text{odd}}{\sum_{22}^{n+1} \text{even}} \right]$$

$$\text{CPI (acids)} = \frac{1}{2} \left[ \frac{\sum_{22}^n \text{even}}{\sum_{21}^{n-1} \text{odd}} + \frac{\sum_{22}^n \text{even}}{\sum_{23}^{n+1} \text{odd}} \right]$$

Fig. 9 Carbon preference Index (March et al. 2017).

Les échantillons analysés présentent en général un bon état de conservation des acides gras et des alcanes « tant tous supérieurs à 1,3 pour les alcanes et à 2,6 pour les acides gras.

Les échantillons les plus dégradés pour les alcanes sont les échantillons 221-10 (1,8) pris dans le sédiment de comblement et 221-26 (2) provenant du sédiment de contact tandis que les mieux conservés proviennent du sédiment de contact et de l'encaissant de la structure 236, 236-38 (3,7) et 40 (3,6) (fig.6). Les alcanes de la structure 236, dont la valeur moyenne du CPI est de 3,6 sont donc mieux conservés dans son ensemble que ceux de la structure 221 dont la valeur du CPI moyenne est de 2,1 (fig. 7) . Il est à remarquer ici que l'état de conservation de ces molécules analysées par couche stratigraphique montre que l'encaissant est le sédiment qui présente la meilleure conservation des alcanes suivi par le sédiment de contact avec les silex chauffés, la couche cendreuse et finalement par les sédiments du comblement. Ces résultats indiquent une plus forte dégradation des couches supérieures un état intermédiaire pour les sédiments contenus dans le foyer et la meilleure conservation pour le sédiment sous-jacent. De même la couche attribué à des cendres présente une bonne conservation des alcanes par rapport aux données obtenues expérimentalement avec des alcanes provenant des cendres de la combustion de bois (généralement inférieures à 1 et très dégradés). Les valeurs moyennes des CPI des alcanes des expériences faites avec de la graisse de cerf cuite ou en décomposition nous indiquent des valeurs moyennes de 1,02 ainsi tout semblerait indiquer que ces alcanes proviennent des résidus d'origine végétale et faiblement dégradés.

Quant aux acides gras saturés qui sont toujours très bien conservés la situation s'inverse étant les acides gras de la structure 221 mieux conservés (CPI moyen = 3,8) que ceux de la structure 236 (CPI moyen = 2,86) (Fig 10) . La même situation se produit lors de l'analyse par couche stratigraphique ou les échantillons les mieux conservés sont ceux provenant du comblement (CPI moyen = 4,79) et de la couche cendreuse (CPI moyen = 4,10) , suivi par les sédiments en contact avec les silex (CPI moyen = 3,47) et finalement pas les sédiments de l'encaissant (CPI moyen = 3,11) (fig. 11).

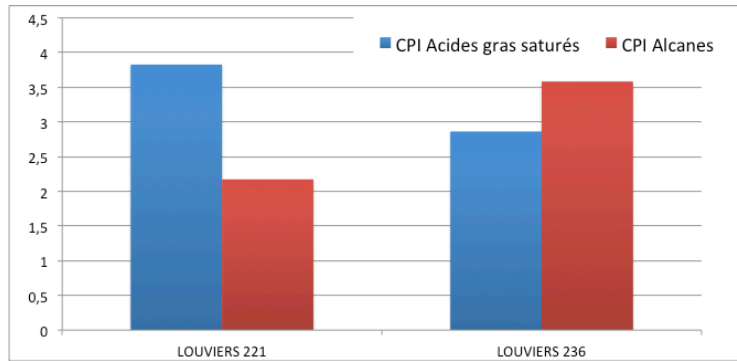


Fig. 10 Valeurs moyennes du Carbon Preference Index CPI des acides gras longs et des alcanes pour les structures 221 et 236 du site de Louviers

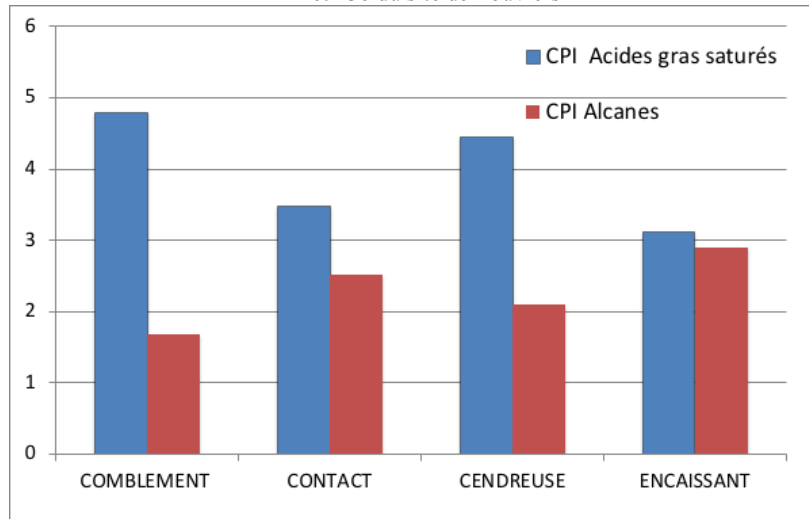


Fig. 11 Valeurs moyennes du Carbon preference Index CPI des acides gras longs et des alcanes par couche stratigraphique des structures analyses pour le site de Louviers

Les échantillons les mieux conservés sont ici l'échantillon 221-10 (6,14) de la couche de comblement et l'échantillon 221-31 de la couche cendreuse (5,46.) tous les deux présentant des valeurs assez dégradés des alcanes para rapport au bon état de conservation général de ces molécules. Ces valeurs des CPI sont proches des graisses animales cuites, naturelles ou des graisses en décomposition, tandis que les valeurs des CPI des plantes naturelles sont beaucoup plus élevés et comprises entre 10 et 20 CPI selon les parties et les espèces analysées (Fig.12).

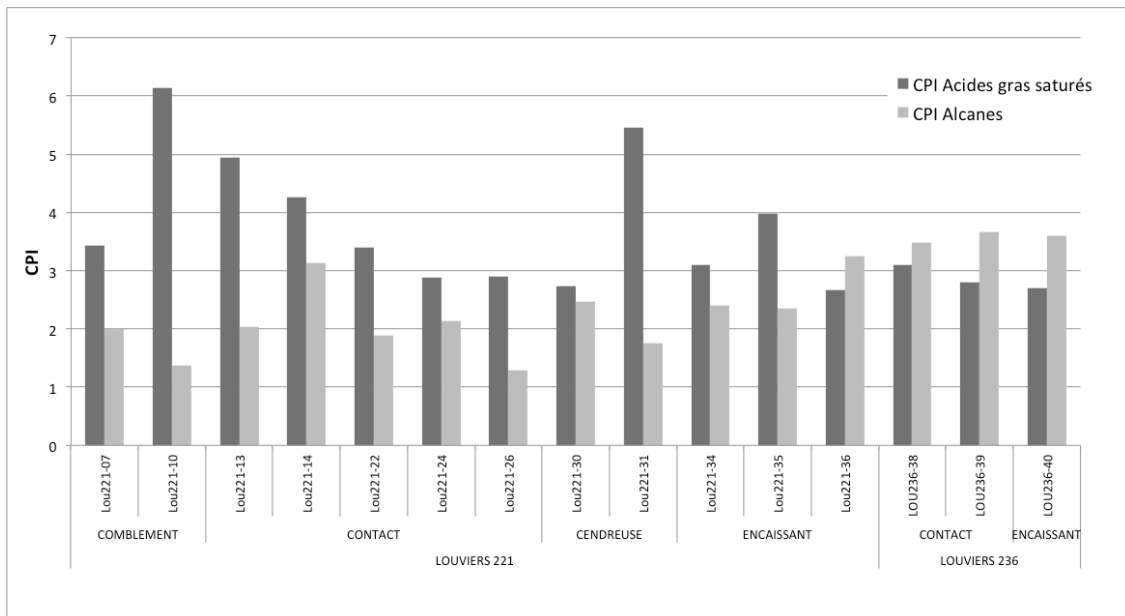


Fig. 12 Valeurs du Carbon preference Index des acides gras et des alcanes pour les échantillons des structures 221 et 236 du site de Louviers

Les valeurs de corrélation des CPI entre ces des familles de molécules semblent être indépendants avec une tendance à une corrélation négative -0,51, la corrélation des concentrations entre ces deux familles était par contre avec une tendance positive 0,66 tout étant inférieure au seuil de signification qui devrait être supérieur au -0 ;75 ou majeur à 0,75. Tout ceci semble indiquer des processus de formation différents pour ces deux familles de molécules. La corrélation du CPI avec la masse des autres familles de molécules tels les acides gras insaturés ainsi que les acides gras ramifiés n'est pas non plus significatif. Il est intéressant de remarquer un faible tendance -0,40 à la présence des valeurs du CPI plus faibles pour les alcanes lors d'une présence importante des acides gras insaturés ainsi qu'une légère augmentation de celui-ci en présence plus fortes concentrations des ramifiés, des relations qui pourraient être étudiés à l'avenir lors d'un travail expérimental.

Les proportions d'acides insaturés qui pourraient nous indiquer autant une bonne conservation des lipides végétaux que une contamination récente des échantillons sont très faibles au sein de l'ensemble des échantillons étant même absents de certaines d'entre elles comme les couches du sédiment de contact avec les silex de la structure 236. Par ailleurs ceux -ci présentent une corrélation positive avec la présence des acides ramifiés fruits de la dégradation bactérienne ( $r= 0,88$ ) que est aussi faible mais dont la concentration massique  $0,17 \mu\text{g/g}$  représente presque le triple des valeurs observées pour les acides insaturés  $0,06 \mu\text{g/g}$  ( rapport  $\mu\text{g/g UNSFAME/BRAFAME} = 2,94$ ). Ces données nous confirment une certaine dégradation bactérienne des échantillons qui peut accompagner les dégradations liées à la combustion.

### 3.3 L'analyse par familles des molécules : Analyse moléculaire des alcanes

La distribution des concentrations des alcanes linéaires nous permet de obtenir, autant des données sur la préservation de la matière organique au sein des échantillons comme nous venons de le présenter à travers l'analyse du CPI, qu'un aperçu des lipides



provenant des cires cuticulaires des plantes. Les échantillons du site de Louviers possèdent des faibles quantités d'alcane dont les concentrations sont presque toujours inférieures à 1 µg/g à l'exception des deux échantillons l'échantillon 221-10 et 221-26 qui possèdent des plus fortes quantités ce qui rende ces échantillons assez particulières au sein de l'ensemble étudié contenant de plus fortes quantités de lipides d'origine végétale (fig.13).

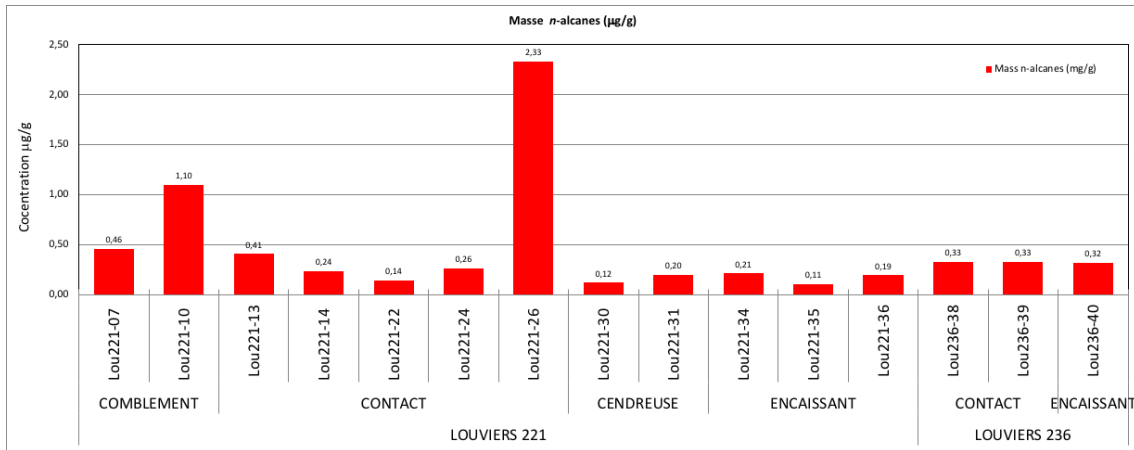


Fig. 13 Concentration des alcanes par échantillon au sein des structures 221 et 236 du site de Louviers

Les concentrations des alcanes par couche montrent une plus forte concentration décroissante des alcanes à partir de la couche du comblement supérieur, la couche de contact et la couche « cendreuse » puis une concentration légèrement plus forte dans l'encaissant que dans cette dernière au sein de la structure 221, tandis que les proportions entre la couche de contact et celles de l'encaissant sont similaires pour la couche 236 (fig. n°14).

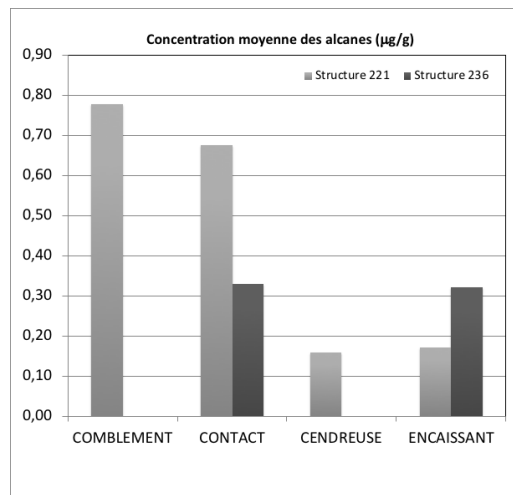


Fig. 14 Concentration des alcanes par couche au sein des structures 221 et 236 du site de Louviers

La distribution des chaînes longues et courtes au sein de cette famille de lipides nous donne une information importante. Tous les échantillons analysés présentent de très faibles proportions d'alcane de courte chaîne (fig. n°15). Ces alcanes sont caractéristiques des dégradations thermiques des lipides ce qui nous indiquerait que les restes de combustibles au sein de ces échantillons sont assez faiblement représentés. Si on analyse leur répartition de façon isolé des alcanes longs nous pouvons constater que même s'ils sont faiblement représentés ils sont plus représentés de façon décroissante au sein des couches de sédiment en contact, de la couche cendreuse et l'encaissant de la

structure 221 que dans la couches du comblement de cette même structure. Pour la couche 236 la situation s'est inversé entre la couche de contact et celle de l'encaissant les alcanes courts étant plus concentrés dans cette dernière (fig. 16). Ainsi nous pouvons conclure que même si faiblement représentées ces alcanes sont plus présentes dans les couches liées aux processus de combustion et dégradation thermique que dans ceux du comblement de la structure.

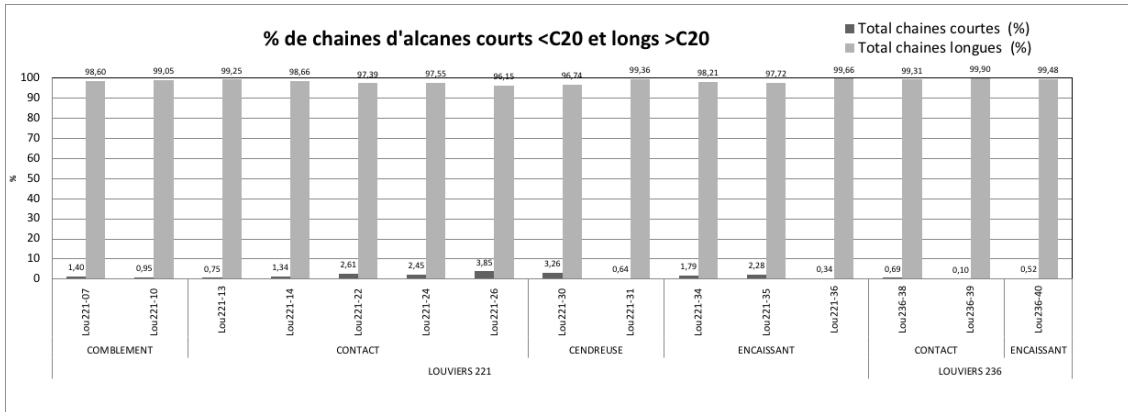


Fig. 15 Concentration des alcanes de courte <C20 et longue chaînes >C20 par échantillon et par couche au sein des structures 221 et 236 du site de Louviers

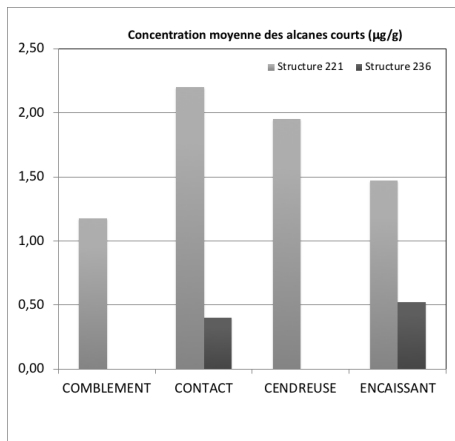


Fig. 16 Concentration des alcanes de courte <C20 par couche au sein des structures 221 et 236 du site de Louviers

La distribution des chaînes des n-alcanes nous montre un décalage des chaînes carbonés très important vers les longues chaînes par rapport au courtes dans tous les échantillons analysés (fig. 17). Cela vient confirmer une bonne conservation de cette famille des lipides mais aussi la prédominance des déchets provenant des cires cuticulaires des plantes au sein de ces molécules. L'alcane en C31 est dominant pour 10 des échantillons étudiés (66 %). Quatre échantillons (26%) présentent des légères dominances en C29 comme par exemple l'échantillon 10 du comblement l'échantillon 22 du sédiment de contact, ainsi que l'échantillon 34 de l'encaissant de la structure 221 tandis que seul l'échantillon 26 du sédiment de contact de la structure 221 est dominé par C27 (6%). Les trois échantillons de la structure 236 sont assez similaires entre elles ce qui résume la variabilité dans la distributions des alcanes longs et leur compositions à la structure 221 (fig. 17, 18, 19 et 20)

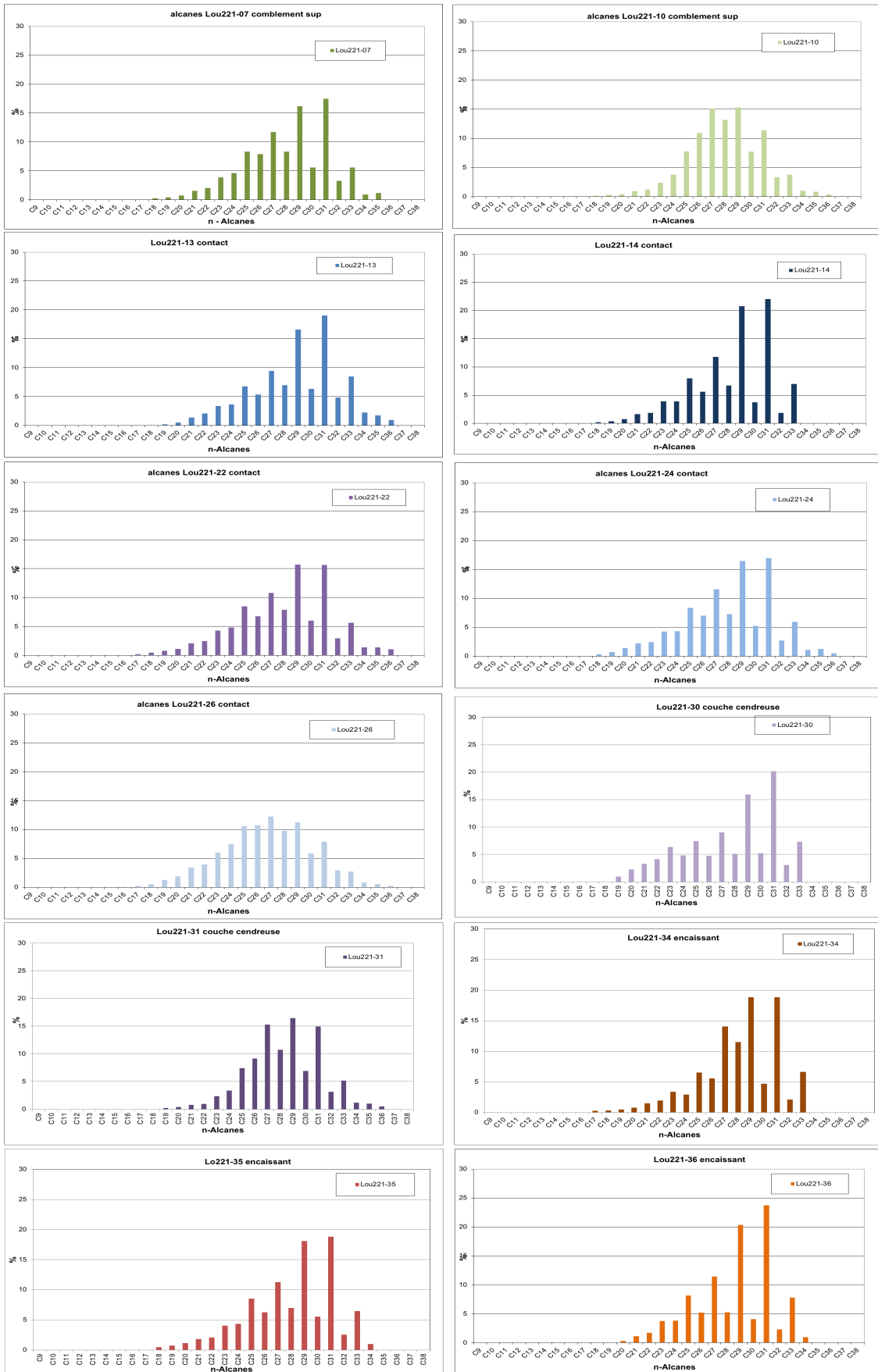


Fig. 17 Distribution des n-alcane par échantillon de la structure 221 du site de Louviers

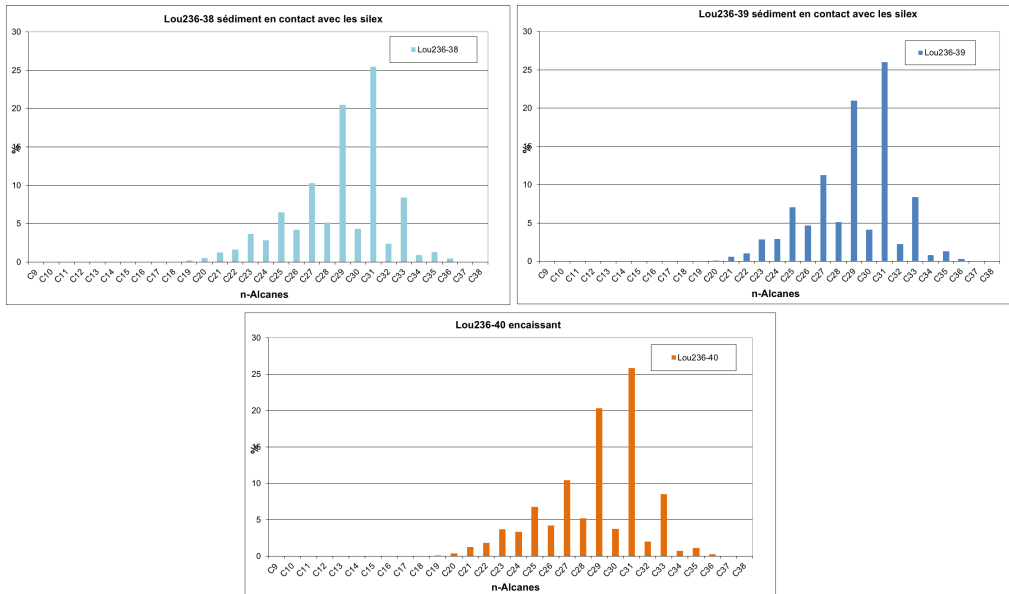


Fig. 18 Distribution des n-alcane par échantillon de la structure 236 du site de Louviers

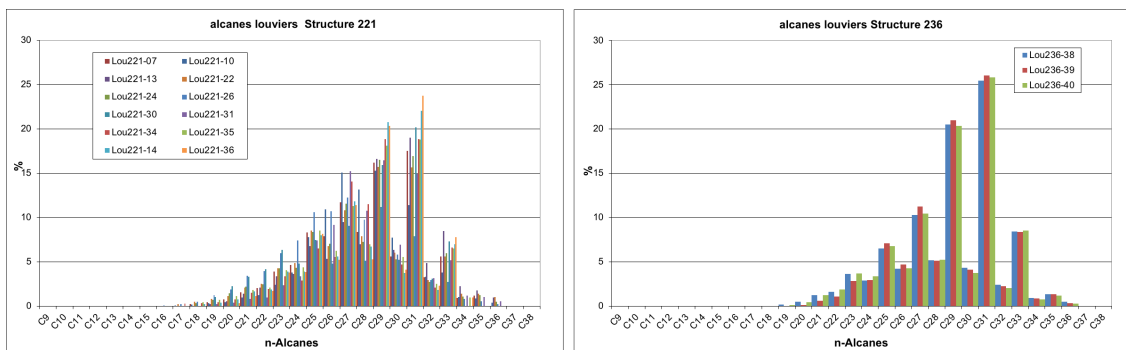


Fig. 19 Distribution des n-alcane par structure du site de Louviers

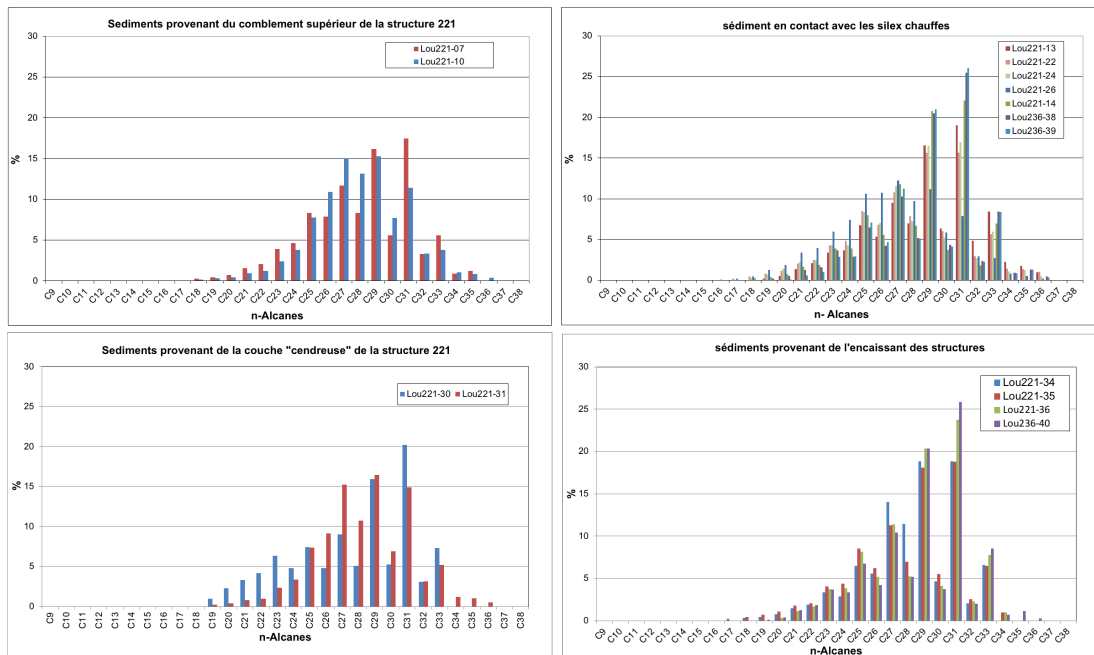


Fig. 20 Distribution des n-alcane par couche stratigraphique des foyers du site de Louviers

Les données expérimentales des transformations des signatures lipidiques des alcanes dans les sols suite à leur exposition à la chaleur indiquent que la distribution des alcanes naturels se modifie par une augmentation des alcanes de chaînes paires et un déplacement de la dominance en C31 vers C29, puis une disparition progressive des alcanes courts en fonction de la température (Fig. 21). Ainsi les valeurs du CPI et du OEP diminuent de façon progressive en fonction de la température d'exposition. Une exposition à faibles températures en dessous de 200°C et en dessous de 400°C pourrait donc expliquer la variabilité des signatures lipidiques pour la plupart des échantillons du site des Louviers tout en confirmant aussi que d'autres des échantillons ont été moins affectés par ce phénomène, essentiellement les échantillons de la structure 236 et l'échantillon 221-14. Deux des échantillons seraient affectés à des températures plus intenses l'échantillon 221-10 et 221-26 (fig. 22). Ainsi autant la distribution des alcanes que les proportions pairs impairs de ces molécules pourraient nous indiquer des processus de dégradation thermique de cires cuticulaires d'origine végétale et selon les échantillons entre 100°C et 500°C pour le site des Louviers.

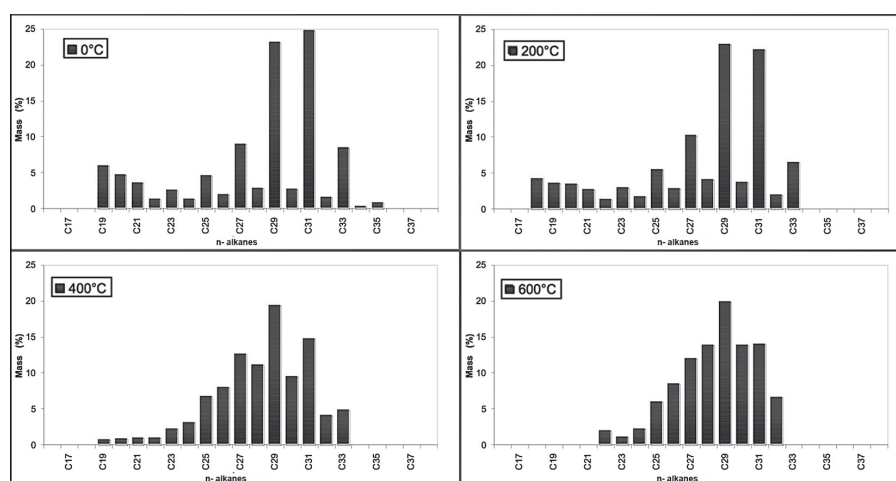


Fig. 21 Distributions des alcanes des sols naturels limono argileux en fonction de la température de chauffe.

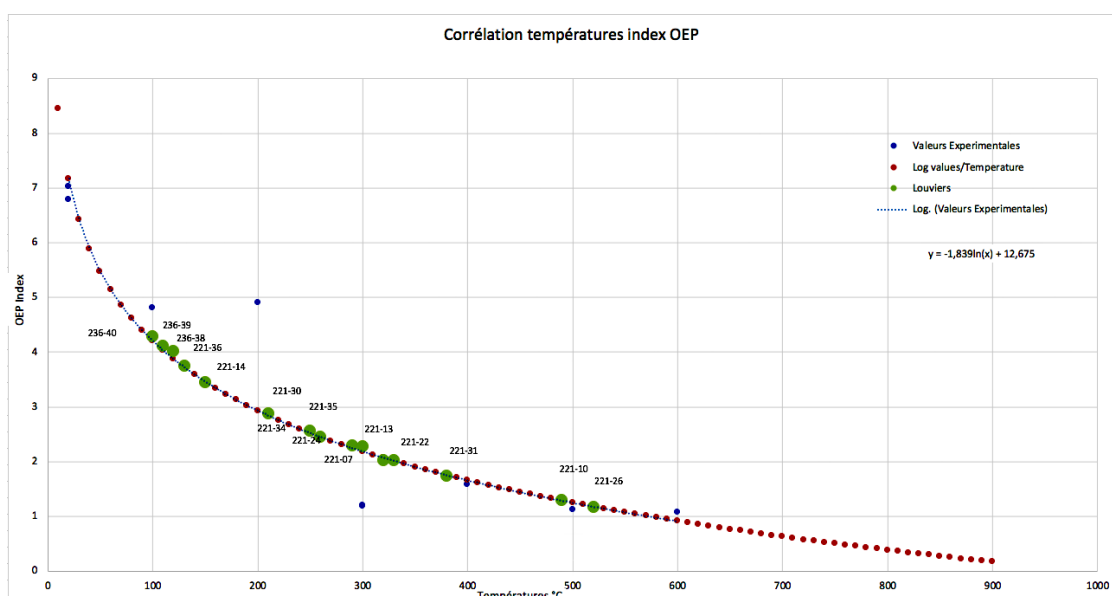


Fig. N° 22 Régression logarithmique (Ln) de l'indice OEP à partir des échantillons expérimentales et des valeurs obtenues pour les échantillons du site des Louviers.

Ainsi au sein de la structure 221 les alcanes de presque la totalité des échantillons seraient altérés par la chaleur tandis que les alcanes de la structure 236 seraient moins impactées par ce processus ce qui confirme les analyses effectués suivant l'indice du CPI.

Hormis ce constat expérimental si nous comparons les résultats du site de Louviers avec des échantillons naturelles actuelles ( Zech et al. 2009 in : March et al 2017) nous observons que la moyenne de l'indice OEP est de 2,69 pour l'ensemble des échantillons du site louviers ce qui confirme cette dégradation par rapport aux valeurs des plantes actuelles (Fig. n° 23 et 24). Ces valeurs sont plus proches de celles des sols sous-jacents au tapis végétal que des plantes eux-mêmes confirmant les processus naturelles conduisant à l'origine de cette famille des lipides présente dans les échantillons ( dégradation des cires cuticulaires des plantes) tout en nous indiquant aussi une plus forte dégradation de nos échantillons sans doute liées aux processus anthropiques liées à l'utilisation de la chaleur à faibles températures comme nous l'avons indiqué plus haut surtout par l'augmentation des chaînes paires.

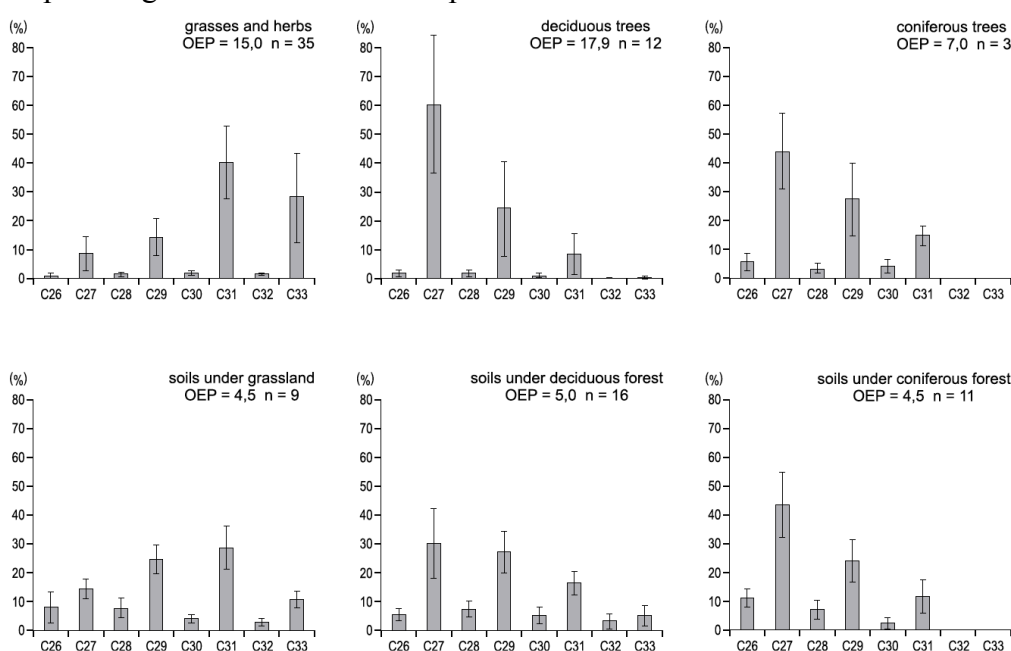


Fig 23 . Modèles de distribution moyens des n-alcanes dans les prairies, les forêts de feuillus et de conifères. OEP = prédominance impaire sur paire. Les barres d'erreur indiquent écart-type. Sur la base des données de Zech et al. (2008 et 2009) Marseille et al. (1999), Prügel (1994), Rommerskirchen (2006) et Rumpel & Wiesenberg (non publié).

Au-delà de la dégradation thermique constatée la distribution des n-alcanes pour ces couches reste similaire à celle observé lors des dégradation naturelles. La distribution des alcanes impaires majoritaires (C27, C29 et C31) en fonction de leur proportions pourrait donc nous indiquer des familles des plantes d'origine différente pour ces groupes d'échantillons, sachant que C31 domine chez les graminées et les herbacées et que C27 est dominant chez les conifères et chez les arbres à feuilles caduques et que l'augmentation de C29 ne modifiait pas fondamentalement ce constat pour nos échantillons qui gardent majoritairement des prédominances en C31. Si nous suivons le modèle proposé par Zech ( Zech et al. 2009 , March et al 2017) (Fig. n° 24 et 25) constitué à partir des valeurs des couverts végétales actuelles la distribution des alcanes du site des Louviers nous indique la présence d'un couvert végétal qui pourrait être caractérisé localement par des herbacées et graminées (fig.24 et 25).

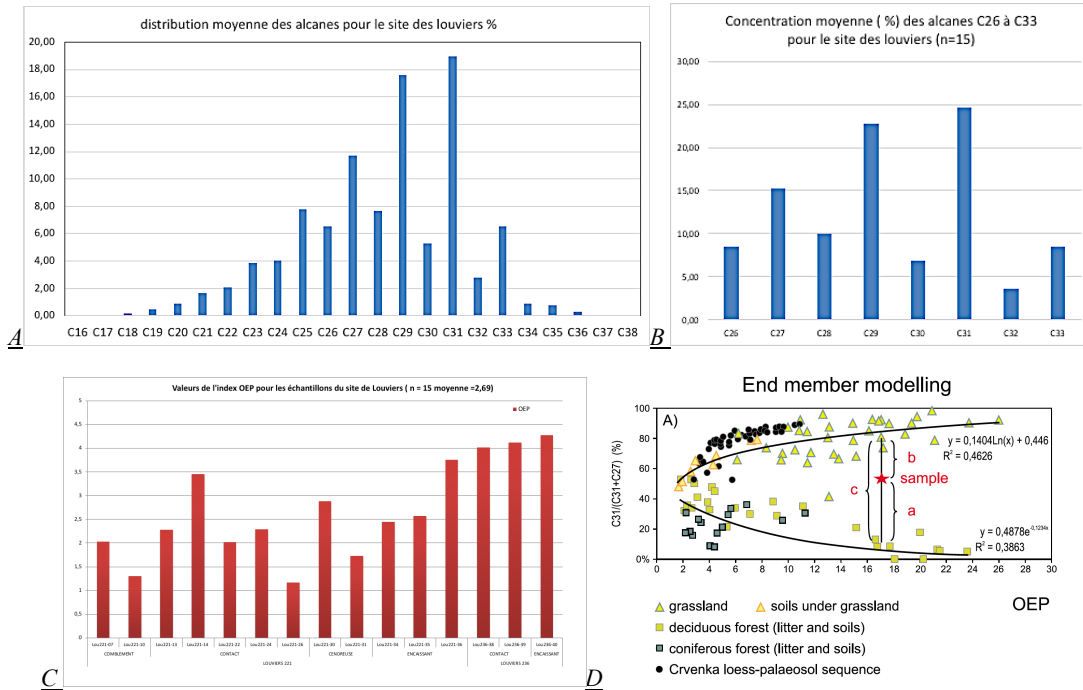


Fig 24 . A Moyenne de distribution des n-alcanes pour le site de louviers, B modèle de distribution des n-Alcanes C26 à C33 suivant Zech et al. 2009 et C valeurs de l'indice OEP pour les échantillons étudiés.

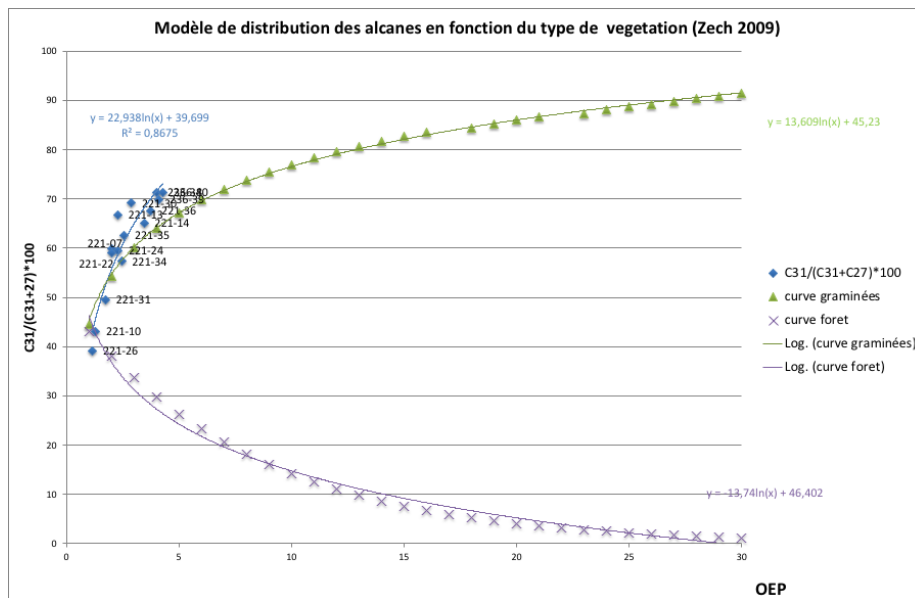


Fig 25 . Analyse de l'origine des n-alcanes du site de Louviers à partir du modèle de distribution des n-Alcanes C26 à C33 suivant Zech et al. 2009 Considérant l'indice C31 / (C31+C27) % et les valeurs de l'indice OEP pour les échantillons étudiés.

Seulement deux des échantillons étudiés s'écartent de ce constat et pourraient appartenir à des tapis de végétaux provenant des forêts de feuilles caduques ou des forêts de conifères 221-10 et 221-26 toutes les deux présentant des fortes proportions en C27. Il est intéressant de remarquer que ces échantillons sont celles que l'indice de thermoaltération températures d'exposition OEP préalable situé comme les échantillons les plus dégradés du point de vue thermique.



### 3.4 Une première étude des valeurs isotopiques des alcanes conservés dans des structures de combustion néolithiques

Pour continuer avec cette analyse des alcanes nous informant à la fois sur les processus anthropiques et le paléo environnement du site des louviers nous avons procédé à une première étude de la composition isotopique de ces alcanes à partir de la méthode de GC-C-IRMS. Ce type d'analyse est innovant dans le domaine de l'archéologie et est le premier à être établi dans ce sens pour les structures de combustion néolithiques.

Nous nous sommes concentrés pour cette première étude sur les analyses des alcanes impairs longs C27, C29 et C31 qui sont les alcanes provenant des cires cuticulaires le plus employés pour l'identification des éléments d'origine végétale ainsi que pour la reconstruction des paléo environnements passés (Tableau n°6).

	échantillon	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$		
		Moyenne $\delta^{13}\text{C}$ C27	Moyenne $\delta^{13}\text{C}$ C29	Moyenne $\delta^{13}\text{C}$ C31
<b>Comblement</b>	LOUV221-07	-31,82	-33,87	-34,94
	LOUV221-10	-29,3	-31,65	-33,15
<b>Contact</b>	LOUV221-13	-33,92	-34,39	-34,76
	LOUV221-14	-32,41	-34,15	-34,51
	LOUV221-22	-32,81	-34,53	-35,67
	LOUV221-24	-32,42	-34,44	-34,38
	LOUV221-26	-30,97	-31,24	-30,74
<b>Cendreuse</b>	LOUV221-30	-32,99	-34,02	-34,06
	LOUV221-31	-30	-31,56	-32,68
<b>Encaissant</b>	LOUV221-34	-31,33	-34,25	-35,03
	LOUV221-35	-32,31	-33,96	-34,75
	LOUV221-36	-31,19	-33,33	-33,76
	LOUV221-36b	-32,6	-34,34	-34,87
<b>Contact</b>	LOUV236-38	-32,85	-28,54	-29,4
	LOUV236-39	-32,37	-33,86	-33,93
<b>Encaissant</b>	LOUV236-40	-31,94	-33,85	-34,51
	<b>Moyenne</b>	-31,95	-33,25	-33,82
	<b>Ecart Type</b>	1,17	1,66	1,66

Tableau n° 6 valeurs isotopiques ( $\delta^{13}\text{C}$ ) des alcanes des échantillons du site des louviers

Si nous comparons les valeurs isotopiques moyennes  $\delta^{13}\text{C}$  du site des louviers avec notre base de données sur les plantes des 5 continents C3 (352 plantes) et C4 (105 plantes) constituée par des données bibliographiques et propres dont les valeurs ont été corrigés par rapport aux valeurs atmosphériques du  $\text{CO}_2$  actuelles (Badewien et al. 2015, Bezabih et al 2011, Bi et al 2005, Boom et al. 2014 Bush et McInerney, 2015. Chikaraishi et Naraoka, 2003, 2004, 2007 Collister et al. 1994, Conte et al. 2003, Diedendorf et al. 2011, 2015, 2015a, 2017, 2021, Lockheart et al. 1997, Ficken et al 1998, Freimuth et al 2019, Gao et al. 2015, Garcin et al. 2014, Kristen et al. 2010, Krull et al. 2006, Nguyen et al. 2004, Rieley, 1993, Rommerskirchen et al. 2006, Vogts et al. 2009, Wang et al. 2018, Xie et al. 2004 Yadav Ankit et al. 2017) nous constatons que les rapports isotopiques moyens du  $\delta^{13}\text{C}$  des alcanes C27, C29 et C31 par couche des structures de Louviers montrent tout d'abord que ces valeurs proviennent des plantes C3 (Fig. n°26).

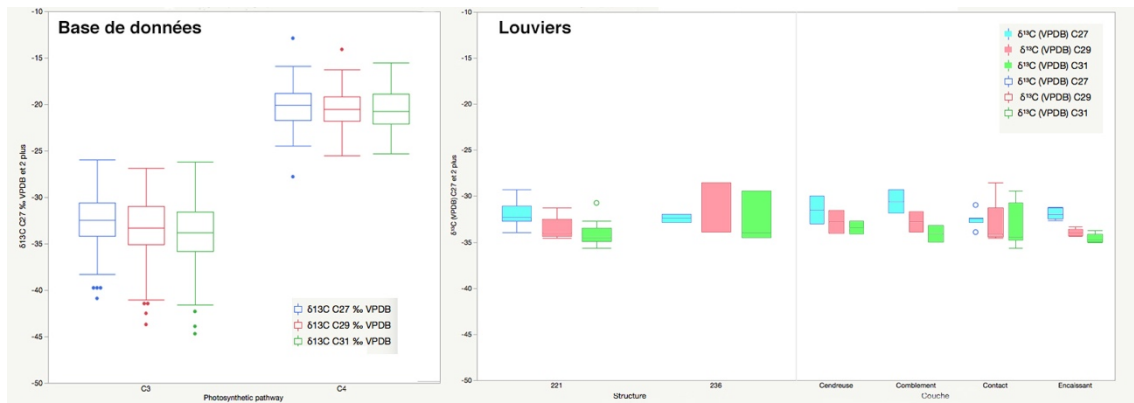


Fig. n° 26 Comparaison des valeurs isotopiques des alcanes provenant du site des louviers avec notre base de données compilant les valeurs de 457 plantes.

Au sein de ces valeurs assignées à des plantes C3 les valeurs moyennes par structure montrent des valeurs légèrement plus enrichies pour l'ensemble des alcanes de la structure 236 ( $\delta^{13}\text{C}$  C27,C29 C31 = -33,15) par rapport aux valeurs provenant de l'ensemble de la structure 221 ( $\delta^{13}\text{C}$  C27,C29 C31 = -32,36).

Les unités stratigraphiques des structures ont des valeurs différentes. Les valeurs moyennes les plus appauvries proviennent des sédiments encaissant des deux structures appartenant à l'unité stratigraphique 2 ( $\delta^{13}\text{C}$  C27,C29,C31 = -33,46). Au sein de cette couche nous constatons aussi l'écart le plus important entre les valeurs de C29 et C31 et de C27. Les valeurs du comblement de la structure 221, US 448, sont plus enrichies ( $\delta^{13}\text{C}$  C27,C29 C31 = -32,45) que les valeurs de l'encaissant ce qui pourrait se correspondre donc à un changement de végétation des plantes C3 entre ces deux niveaux stratigraphiques pouvant être considérés comme naturelles au sein d'un contexte anthropisé. Le sédiment du contact US 448 ( $\delta^{13}\text{C}$  C27,C29 C31 = -32,96) et de la couche cendreuse US 450 ( $\delta^{13}\text{C}$  C27,C29 C31 = -32,55) présentent des moyennes isotopiques intermédiaires entre les valeurs du comblement et du sédiment encaissant pour les trois molécules étudiées ce qui confirme la différence des échantillons provenant du remplissage des structures par rapport aux deux couches « naturelles ».

L'analyse du valeur moyen par couche en fonction des molécules nous montre que les valeurs de C29 et C31 sont systématiquement plus appauvries que ceux de C27 sauf pour la couche de contact de la structure 236 où les valeurs sont plus enrichies pour C29 et C31, Tandis que les valeurs des sédiments encaissants de deux structures ont de rapports très proches entre eux. De la même façon, les rapports isotopiques entre ces trois molécules des sédiments encaissants et des sédiments du comblement de la structure 221 montrent des différences assez marquées que pourraient confirmer une différenciation des composantes végétales trouvées dans les unités stratigraphiques 2 et 7. Les sédiments de contact et les sédiments de la couche cendreuse de la structure 221 se différencient entre eux étant les sédiments de la couche cendreuse plus enrichis. Ainsi les sédiments contenus au sein des structures montrent des différences entre les couches anthropisées et les couches naturelles par rapport aux éléments végétaux provenant de l'écosystème local (Fig. 27 et 28).

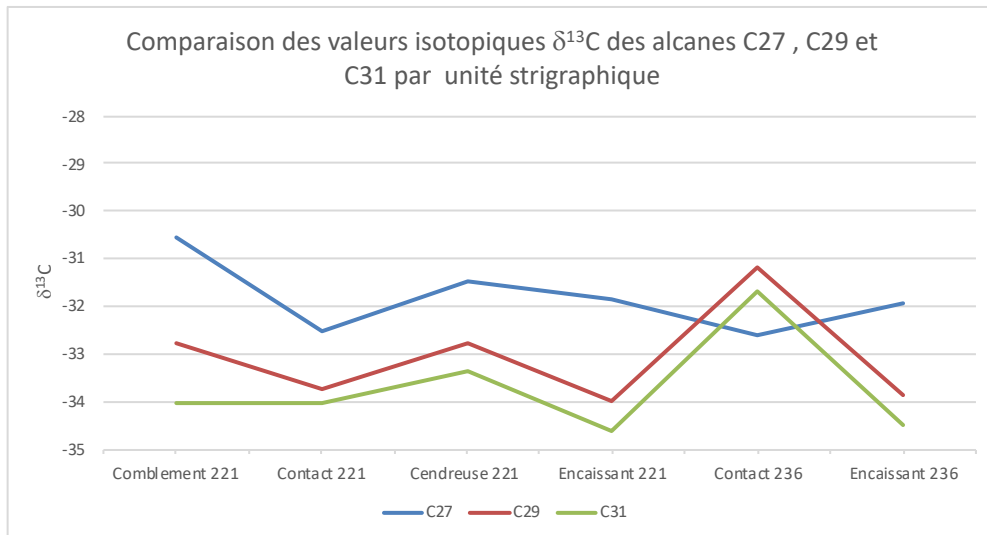


Fig. n° 27 valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  des alcanes C27, C29 et C31 provenant des échantillons du site des louviers en fonction des unités stratigraphiques.

Cependant, une analyse plus détaillée de ces valeurs par échantillon (fig. 24 et 25) nous montre que il existe des différences marquées entre les échantillons de chaque unité stratigraphique.

Ainsi, l'échantillon présentant les valeurs qui différent la couche de contact de la structure 236 est l'échantillon 236-38 qui présente des valeurs plus enrichies pour C29 et C31 que pour C27 (fig.28 et 29). Tandis que l'autre échantillon de cette couche a des valeurs proches des valeurs des échantillons en provenance de la structure 221 de même que l'échantillon provenant de l'encaissant de cette structure 236-40 est aussi proche des échantillons du sédiment encaissant de la structure 221.

Ensuite nous observons un groupe constitué par trois échantillons valeurs l'échantillon 221-26 du comblement de la structure 221 se différencie du reste des échantillon pour présenter des valeurs très proches et enrichies pour les trois molécules C27, C29 et C31 et proche de cet échantillon nous observons les échantillons 221-31 de la couche cendreuse et l'échantillon 221-10 du sédiment de comblement de la structure 221 tous les trois caractérisés pour présenter des valeurs plus enrichies en C27, C29 et C31 par rapport aux reste des échantillons qui sont plus appauvris pour les trois composants. Ainsi nous observons d'une part des différences entre les échantillons constituant la couche cendreuse et les échantillons du comblement et d'autre part des différences au sein même des échantillons de la zone de contact de la structure 221 dont l'échantillon 226 qui est beaucoup plus enrichi. Le reste des échantillons sont proches de valeurs du groupe assez homogène constitué par quatre des cinq échantillons pris dans la couche en contact avec le silex de la structure 221, une des deux échantillons pris dans le comblement (221-07) et un des deux échantillons (221-30) pris dans la couche cendreuse. Finalement nous retrouvons deux échantillons de la couche du sédiment de contact 221-13 et 221-22 qui se détachent de ce groupe préalable par des valeurs plus appauvries en C27 pour l'échantillon 13 et en C31 pour l'échantillon 22 (Fig. 28 et 29).

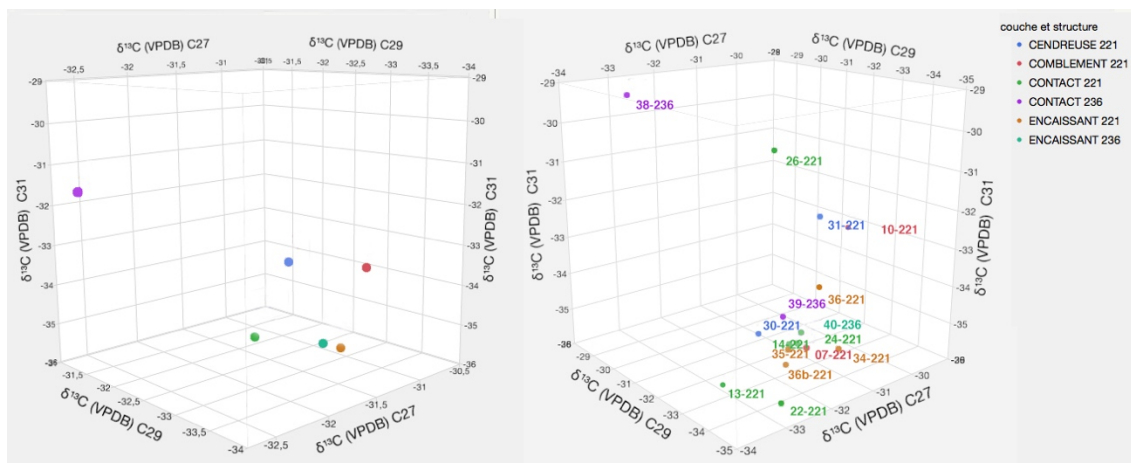


Fig. n° 28 Nuage des points 3D des valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  des alcanes provenant des échantillons du site des louviers.

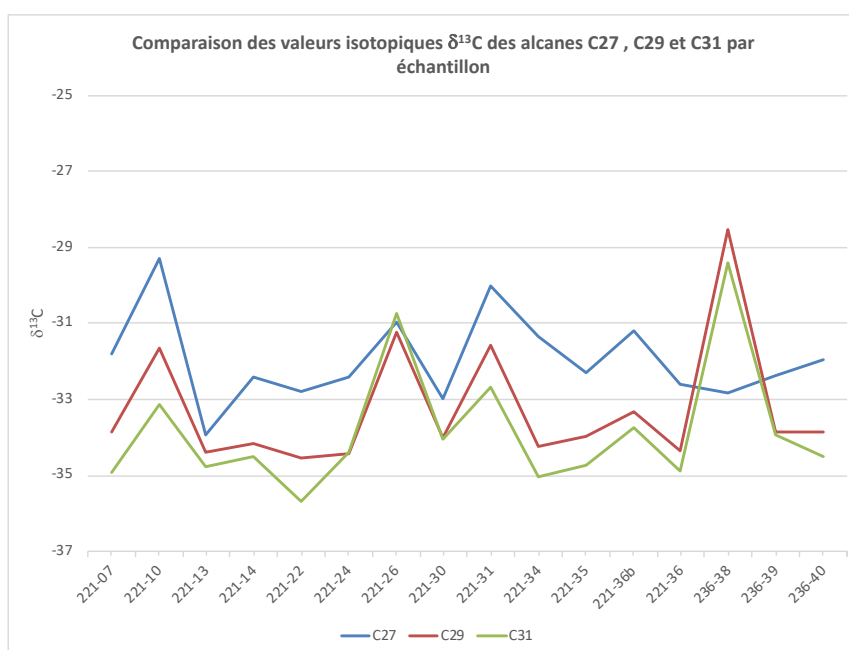


Fig. n° 29 valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  des alcanes C27, C29 et C31 provenant des échantillons du site des louviers en fonction des échantillons analysés.

Cette analyse exploratoire nous montre aussi que les valeurs isotopiques moyennes en C27 sont plus enrichies ( $\delta^{13}\text{C} = -31,95$ ) que les valeurs de C29 et C31 qui sont plus appauvries et plus proches entre elles ( $\delta^{13}\text{C} = -33,34$  et  $-33,82$ ). Ainsi les valeurs moyennes les plus appauvries sont enregistrées pour C31. De la même façon, les valeurs obtenues pour C29 et C31 montrent une très forte corrélation  $=0,95$  tandis que les valeurs entre C27 et C29 et C27 et C31 montrent des corrélations beaucoup plus faibles  $=0,37$  et  $0,25$  respectivement. Ceci montre que les valeurs de C27 sont en plus d'être plus enrichies moins régulières et qui se comportent de façon non corrélée avec ceux des molécules en C29 et C31 lesquelles sont fortement corrélées entre elles. Ceci peut être observé clairement par l'analyse bi-variée de ces molécules fig. n° 30.

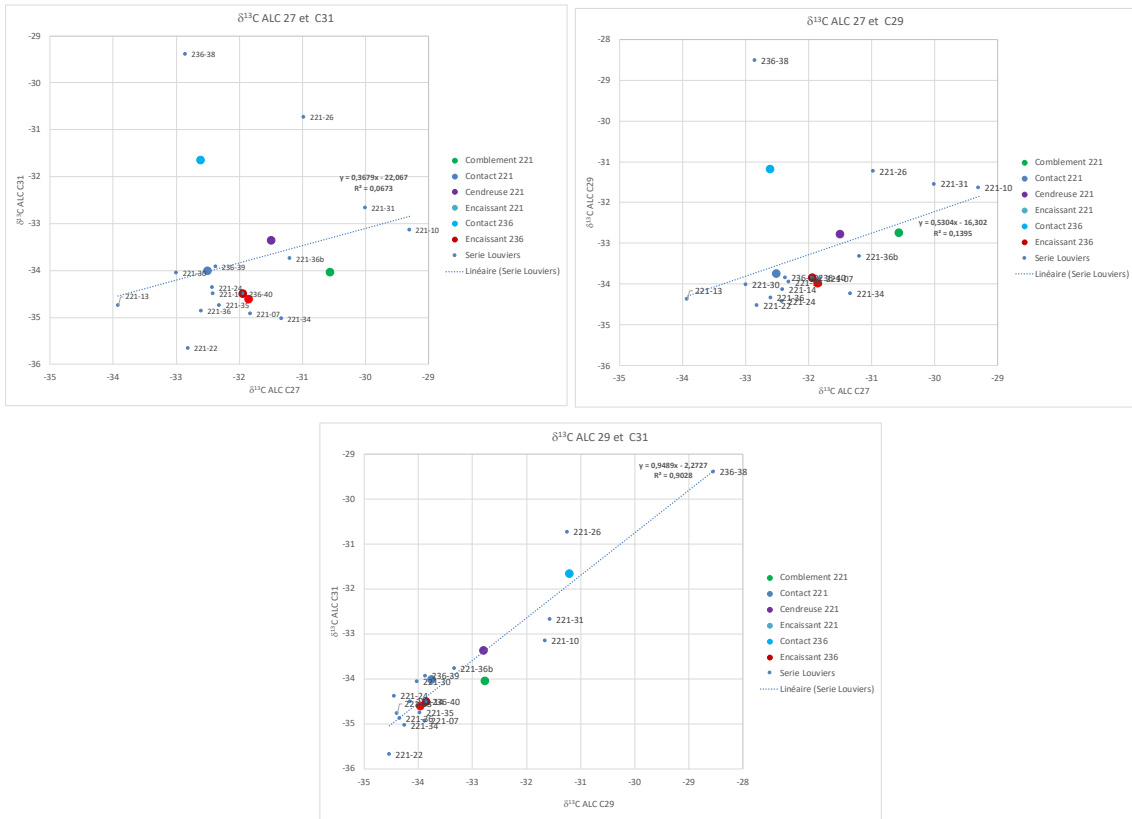


Fig. n° 30 : Analyse bi-varié des valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  ‰ des alcanes C27 , C29 et C31 provenant des échantillons du site des louviers en fonction des échantillons analysés.

De la même façon, nous constatons que les écarts entre les valeurs isotopique moléculaires de ces trois molécules varient aussi donc entre chaque échantillon et nous constatons que l'écart le plus stable est entre les valeurs de C29 et C31 tout en nous permettant d'apprécier clairement les fluctuations de ces valeurs entre les échantillons pour C27 et C29 et C27 et C31 qui sont les plus importants (fig. n°31).

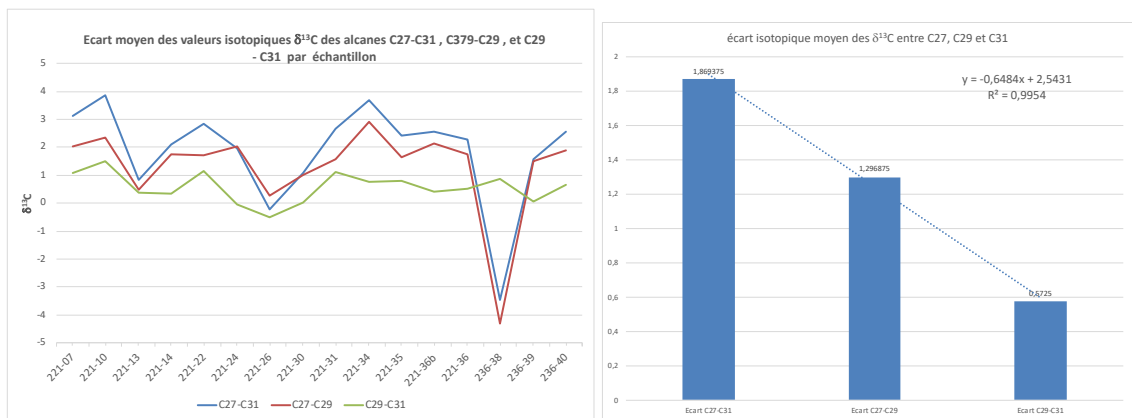


Fig. n° 31 valeurs des écarts isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  ‰ entre les alcanes C27 , C29 et C31 provenant des échantillons du site des louviers en fonction des échantillons analysés.

### 3.4.1 Quelle signification pour cette analyse premier exploratoire ?

Au vue de ces résultats une première hypothèse pourrait être que ces échantillons contiennent des graisses d'origine végétale différentes ou qu'elles aient ont été altérées par des processus de formation différentes même si elles sont situées dans une même couche stratigraphique tandis qu'une deuxième possibilité d'explication résiderait dans l'existence de certaines contaminations entre couches ou des erreurs de prélèvement sur le terrain qui peuvent compliquer l'interprétation à partir d'une lecture strictement stratigraphique des valeurs isotopiques. Nous allons alors explorer les deux possibilités pour comparer les résultats obtenus.

Si nous comparons ces résultats avec les résultats de notre modélisation sur la thermo-dégradation des échantillons à partir de la distribution des alcanes (voir plus haut fig. 22) nous constatons que les échantillons 26-221, 10-221 et 31-221 qui sont les échantillons les plus enrichis de cette structure sont aussi les échantillons que nous trouvons comme les plus thermo-dégradés et dans le même ordre, l'échantillon plus enrichi de ces trois échantillons étant la plus thermoaltéré (fig. 22-28).

Ainsi nous constatons en premier lieu qu'une des explication possibles pour les écarts observés entre les valeurs isotopiques au sein d'une même couche pourraient être liés à la thermoaltération de ces échantillons. Ceci est un piste très intéressante à explorer pour mieux comprendre la signification de ces valeurs isotopiques au sein des échantillons provenant des structures de combustion dont cette analyse des valeurs isotopiques des alcanes fait partie des premiers analyses que nous avons pu effectuer comme nous l'avons mentionné auparavant. Ces résultats semblent être cohérents avec les processus de fragmentations isotopiques connues tant naturels qu'anthropiques qui conduisent à un enrichissement des échantillons naturels donnant suite à un enrichissement en C13 lors de processus de fragmentation.

L'exploration de cette hypothèse semble confirmer celle-ci par l'existence d'une tendance à la corrélation négative entre les valeurs de l'indice OEP = -0,51 P = 0,05 et du CPI = 0,49 p = 0,07 de nos échantillons avec les valeurs isotopiques de  $\delta^{13}\text{C}$  C27, tendance que ne se manifeste pas par ailleurs sur les valeurs de C29 et C31 (Tableau 7 et fig. n° 32). Ainsi que par une plus faible tendance à la corrélation négative = 0,41 p = 0,12 entre les rapports massiques moléculaires C27/C31 et les valeurs isotopiques de C27 mais qui est complètement à l'opposé de la relation entre ce rapport et les valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  de C31 = 0,76 p = 0,0008 et C29 0,64 p = 0,008 (Tableau 7 et fig. n° 33).

	$\delta^{13}\text{C}$ C27	$\delta^{13}\text{C}$ C29	$\delta^{13}\text{C}$ C31	CPI ALCANES	OEP	27/31
$\delta^{13}\text{C}$ C27	1	0,16042	0,34611	0,074937	0,074937	0,12035
$\delta^{13}\text{C}$ C29	0,38164	1	5,79E-08	0,80449	0,80449	0,0088225
$\delta^{13}\text{C}$ C31	0,26169	0,95039	1	0,92484	0,92484	0,00088238
CPI ALCANES	-0,47304	-0,069902	-0,026668	1	1,36E-14	0,27619
OEP	-0,51163	-0,079014	-0,032659	0,99534	1	0,24627
27/31	-0,41869	0,6492	0,7654	0,30067	0,31914	1

Tableau 7 : valeurs du coefficient de corrélation et de « p » pour les valeurs isotopiques et les rapports massiques moléculaires des alcanes des échantillons de louviers

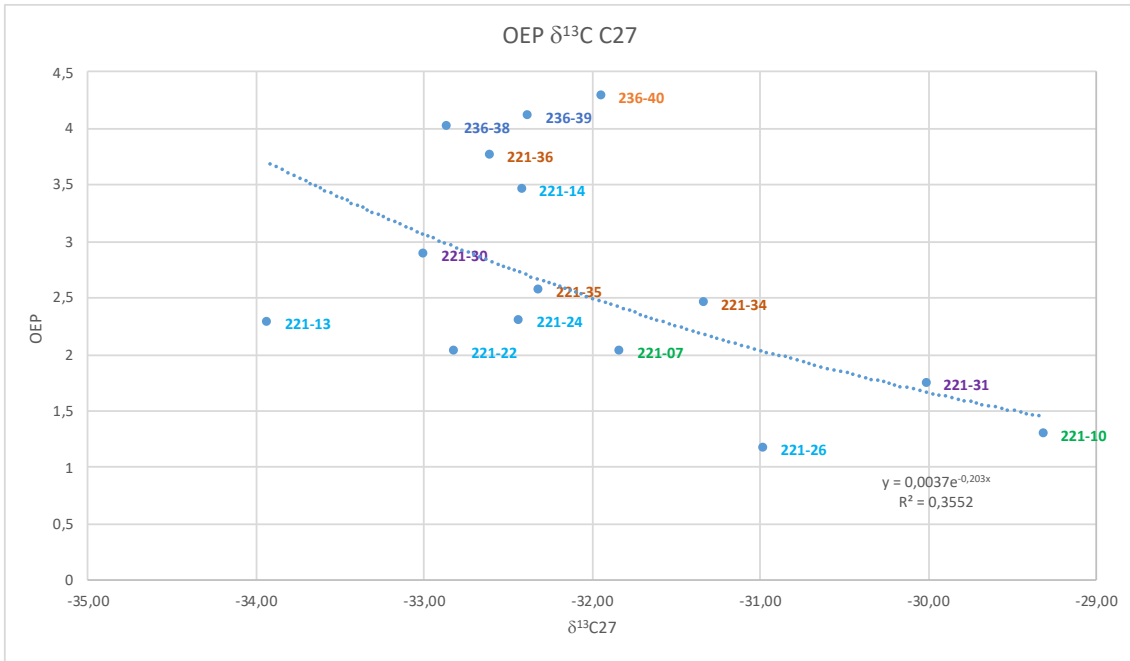


Fig. n° 32 analyse bi-varié des valeurs des rapports massiques OEP et des valeurs  $\delta^{13}\text{C}\%$  des alcanes C27 provenant des échantillons du site des louviers en fonction des échantillons analysés.

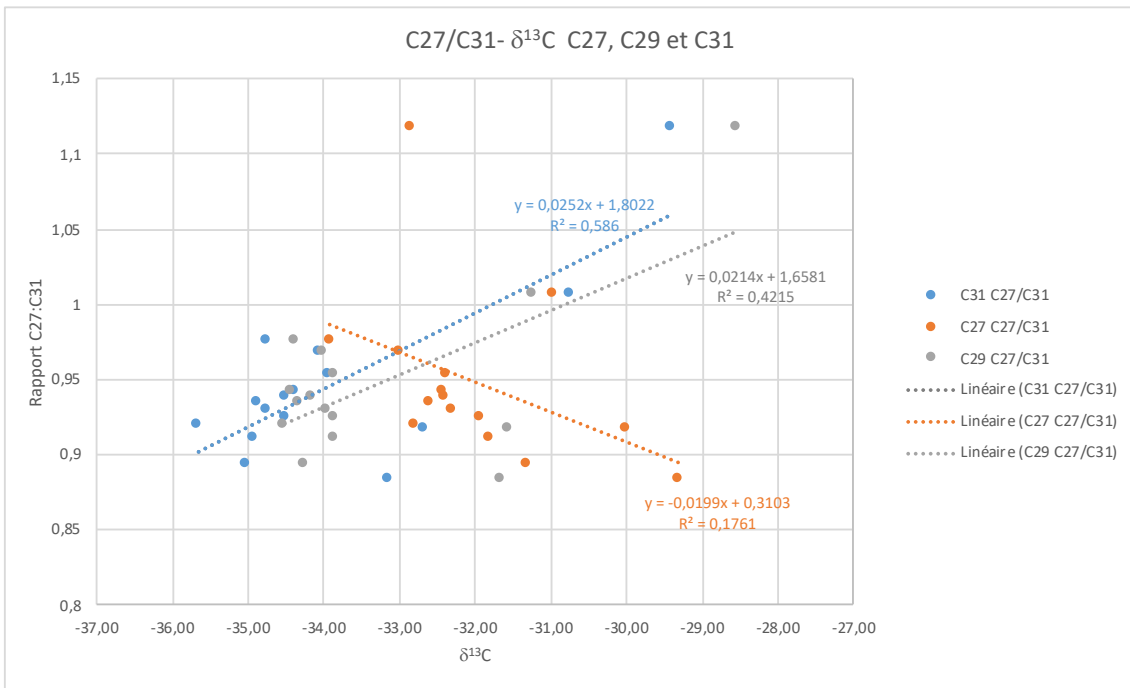


Fig. 33 analyse bi-varié des valeurs des rapports massiques C27/ C31 et des valeurs  $\delta^{13}\text{C}\%$  des alcanes C27, C29 et C31 provenant des échantillons du site des louviers en fonction des échantillons analysés.

La fragmentation de molécules lipidiques longues est accompagné par un enrichissement des molécules résultantes de cette fragmentation du à la perte à partir des rapport isotopiques originaires plus importante des atomes en C12 que en C13 au sein de chaque lipide fragmenté. Ainsi cette analyse exploratoire semble confirmer la présence de ces processus de dégradation des valeurs isotopiques de nos échantillons.

Cependant cette exploration requiert d'un travail expérimental et analytique complémentaire à partir de la constations de ces résultats. Comme nous venons de le

signaler les produits naturels montrent une tendance à l'enrichissement lors de leur transformations suite à leur exposition à la chaleur lors de processus de transformation anthropiques reliés au transfert de chaleur comme la combustion où la cuisson. Si l'enrichissement sur les alcanes des éléments soumis à combustion et cuisson et sa pérennité post enfouissement serait confirmé cela viendrait ratifier ce qui a été déjà mis en évidence par notre propre travail sur les valeurs isotopiques des acides gras par le passé (March et al 2014 et 2018) ainsi que des travaux récents sur les transformations de produits végétaux lors de l'exposition à la chaleur.

Une donnée très importante qui s'ajoute à notre hypothèse de dégradation est que les coefficients de corrélation entre les valeurs isotopiques des produits naturels ne montrent pas les différences observées au sein de nos échantillons. Ainsi bien que la corrélation des rapports isotopiques dans les plantes soit naturellement moins importante entre C27/C31 que C27/C29 ou C29/C31 les différences observés sont jamais aussi importantes entre les valeurs de C27 et celles de C29 et C31 comme celle que nous observons dans nos échantillons (Tableau n°8). Il en va de même pour la valeurs des écarts isotopiques entre les valeurs obtenues par les alcanes C27 C29 et C31 lesquels sont plus importantes pour les valeurs relatifs à C27 que à ceux entre C29 et C31 Tableau n° 9. Ces données semblent ratifier que la meilleure option comparative entre les produits naturels et celles des échantillons du site de Louviers est celle de l'analyse bi-variée entre C29 et C31 vue que les valeurs de C27 semblent sensiblement affectées par les processus de dégradation tandis que les valeurs de C29 et C31 semblent proches des distributions naturelles pour les plantes C3.

Coefficient de Corrélation $\delta^{13}\text{C}$			
	C27/C31	C27/C29	C29/C31
Louviers	0,26	0,37	0,95
n=	15	15	15
Plantes C3	0,78	0,85	0,92
n=	162	171	233
Plantes C4	0,68	0,84	0,82
n=	75	75	82

Écarts $\delta^{13}\text{C}$				
	nombre d'échantillons	C27-C31	C27-C29	C29-C31
C3	316	0,77	0,47	0,31
C4	87	0,33	0,17	0,08
Louviers	15	1,83	1,29	0,5

Tableaux n°8 et 9 valeurs des coefficients de corrélation et des écarts isotopiques des échantillons du site de Louviers et des échantillons des plantes naturelles C3 et C4

Avant de continuer ce travail exploratoire des résultats des analyses isotopiques rappelons que les valeurs des plantes actuels sont corrigées par rapport aux critères d'enrichissement produits suite à l'accumulation atmosphérique récente de  $\text{CO}_2$  par rapport aux matières organiques anciennes pouvant provenir des plantes. Il convient aussi de rappeler que nous allons écarter les plantes CAM ( des plantes liées au milieux aquatiques ou marécageux mais aussi parfois désertiques) de sources probables des lipides cuticulaires à l'origine des lipides des plantes de Louviers suite à l'enrichissement isotopique de ces familles des plantes.

Pour ce travail exploratoire, nous avons donc comparé ces résultats avec une synthèse de notre base de données contenant plus de 100 plantes C3 (correspondantes aux possibles espèces locales) avec des valeurs isotopiques pour ces trois molécules de façon à comparer les échantillons des structures de Louviers avec des valeurs isotopiques de ces différentes familles de plantes pour explorer les informations que nous pourrions obtenir sur leur origine.



### 3.4.2 L'analyse isotopique des alcanes en fonction des structures, des couches et des regroupements isotopiques au sein des plantes C3

#### Analyse en fonction des structures

L'analyse des valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}\%$  de ces trois composants majeures C27, C29 et C31 des alcanes des échantillons regroupés par structure nous montrent que les signatures isotopiques des échantillons de Louviers de la structure 221 seraient proches des familles des Fagaceae et des Poaceae, mais aussi des Sapindaceae vue son appauvrissement plus significatif en C3. Les deux structures présentent des différences bien marquées entre elles suite aux valeurs plus enrichies en C29 et C31 et plus appauvries en C27 pour la Structure 236 par rapport à la structure 221. Cette structure présente des valeurs plus enrichies comme les familles des plantes de Pinaceae et Salicaceae pour C29 et C31 et plus appauvries en C27 comme les Poaceae. (fig. 34)

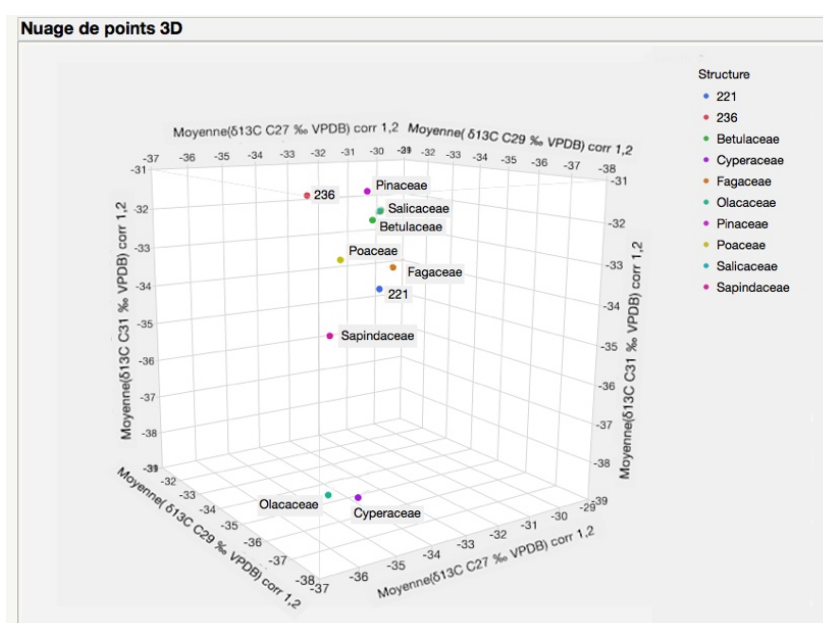


Fig. n° 34 Nuage des points 3D des valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}\%$  des alcanes en fonction des structures et des échantillons du site des louviers par rapport aux familles des plantes C3

#### Analyse en fonction des couches

Si nous analysons les valeurs isotopiques moyennes par couche en les comparant avec ces mêmes familles de plantes C3 nous constatons encore une fois que les valeurs isotopiques des alcanes étudiés de toutes les couches sont sensiblement plus enrichies que les valeurs des familles Oleaceae et Cyperaceae, étant plus proches des familles des Fagaceae et Poaceae, Sapindaceae et Betulaceae. Seules les échantillons de Contact de la structure 236 (US 456 et 457) présentent des valeurs plus enrichies en C29 et C31 et plus appauvries en C27 au sein des échantillons étudiés ce qui est une caractéristique exclusive à ces échantillons (fig. 35 et 36) Ceci confirme que la matière organique du sédiment en contact avec les silex, de la couche cendreuse et du comblement de la structures 221 ont une origine différente du sédiment en contact avec les silex de la structure 236. Par contre le sédiment encaissant des deux structures (US2) semble avoir la même composition ce qui nous indiquerait que c'est le contenu anthropique des deux structures qui les

différentie entre elles. Pour finir il faut noter le rapprochement dans cette analyse des valeurs moyennes de la couche de comblement par rapport aux sédiments de remplissage de la structure 221 même si ces valeurs sont légèrement plus appauvries en C29.

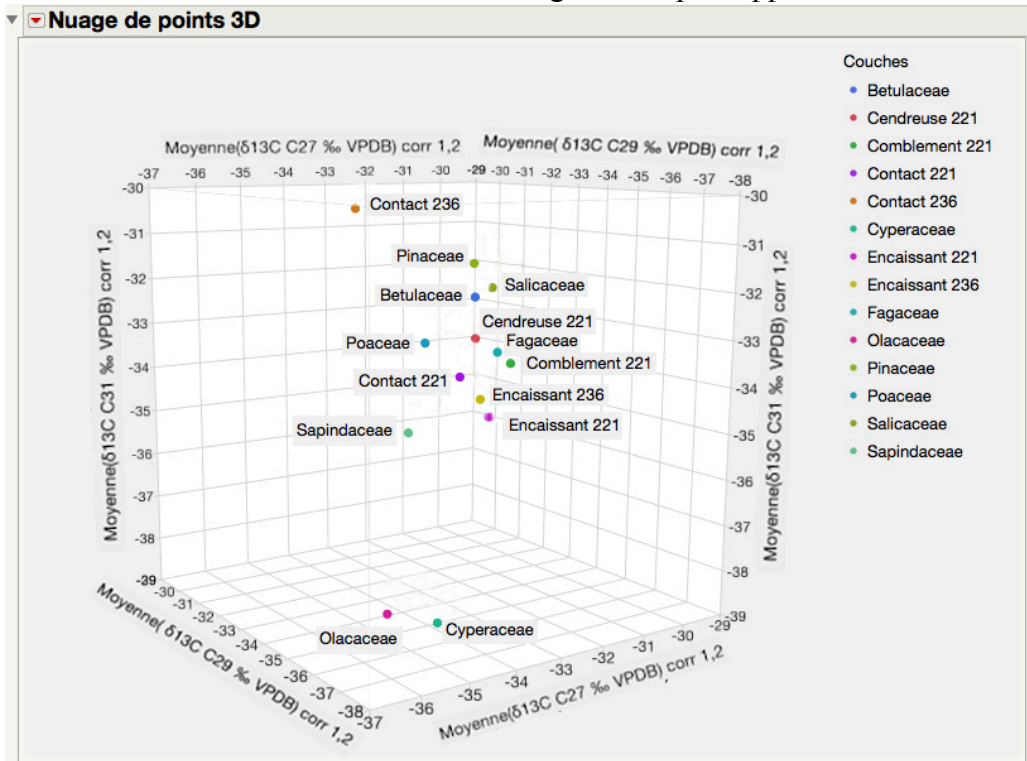


Fig. n° 35 Nuage des points 3D des valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  des alcanes en fonction des couches provenant des échantillons du site des louviers et des familles des plantes C3

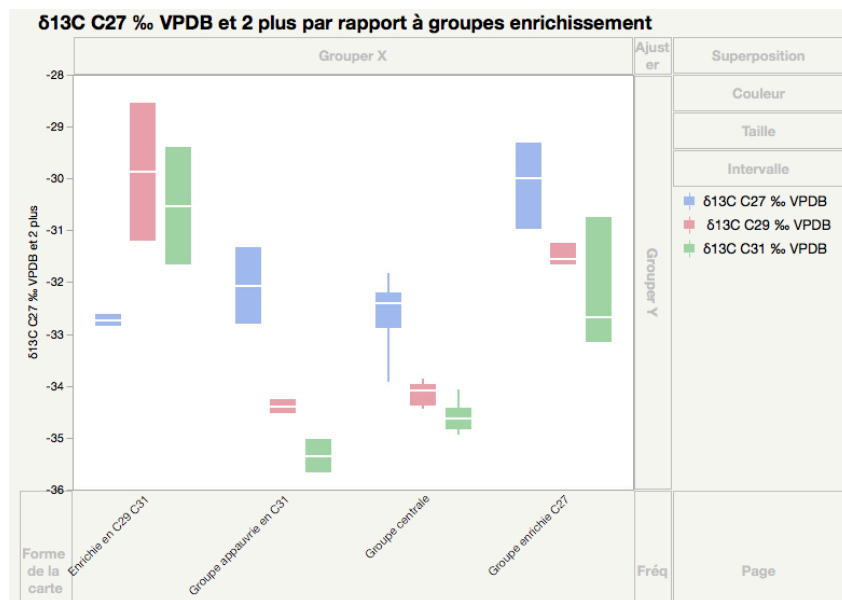


Fig n°36 moyennes des rapports isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  % des alcanes C27 C9 et C31 par groupe d'échantillons au sein des structures du site de louviers selon les groupements isotopiques observés

L'analyse par composantes principales (variance) (Fig. 37) regroupe d'une part les échantillons en provenance de la structure 221, reliant les échantillons provenant du remplissage de la structure (couche cendreuse et contact de la structure 221) et les échantillons du sédiment encaissant des deux structures entre les familles des Fagaceae et Poaceae séparant le comblement de la structure 221 par son enrichissement en C27 et

l'échantillon de contact de la structure 236 par son appauvrissement en C31 comme l'analyse en trois dimensions. Le comblement de la structure 221 est plus proche de la famille des Fagaceae, tandis que le sédiment en contact avec les silex de la structure 236 des familles des Pinaceae et Betulaceae (Fig. 33). Ceci semble bien confirmer l'analyse des distributions observées préalablement. (Fig 32).

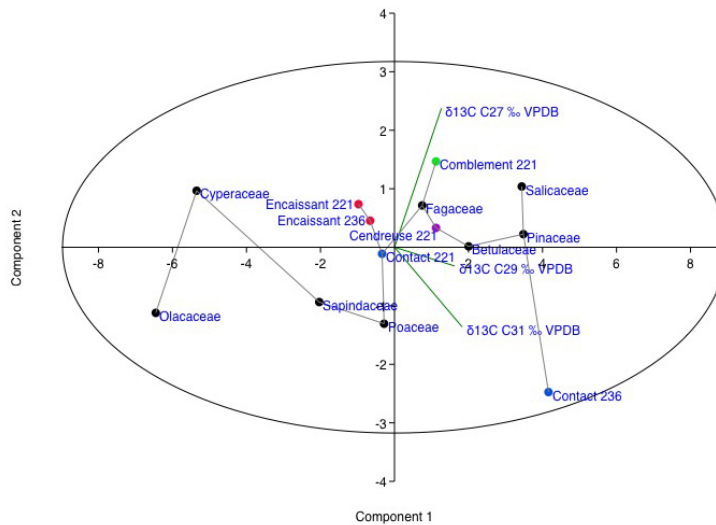


Fig n°37 . Analyse ACP des moyennes des rapports isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  ‰ des alcanes C27 C9 et C31 par couche stratigraphique au sein des structures du site de Louviers et des familles des plantes C3 pouvant être présents sur le site.

Une fois les familles d'Oleaceae et Cyperaceae exclues de l'analyse on note mieux que les trois couches provenant du comblement, contact et zone cendreuse de la structure 221 sont plus proches des Poaceae et Fagaceae et clairement séparées des échantillons provenant des sédiments encaissants des structures 221 et 236 qui sont plus appauvris en C29 comme la famille des Sapindaceae (Fig 38) .

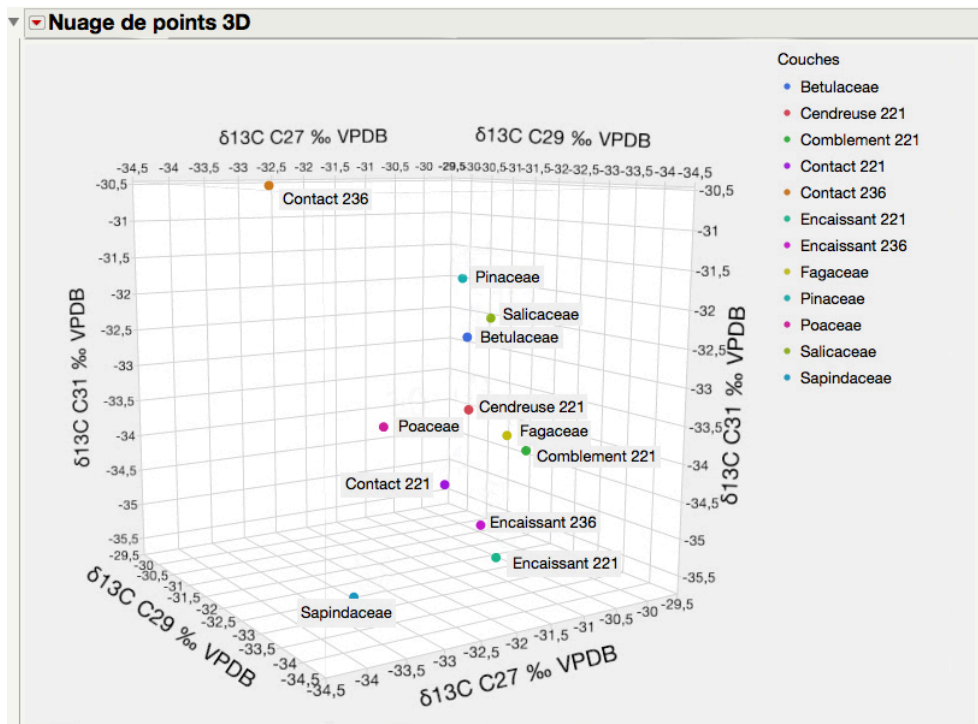


Fig. n° 38 Nuage des points 3D des valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  ‰ des alcanes en fonction des couches provenant des échantillons du site des Louviers et des familles des plantes C3

### L'analyse isotopique des alcanes en fonction des regroupements isotopiques

Les différences de composition individuelles étant déjà observées dans l'analyse des distributions moléculaires. Ils nous a paru intéressant aussi d'évaluer dans cette analyse exploratoire le possible origine naturel de ces lipides cuticulaires en fonction des regroupements isotopiques de ces échantillons et non en fonction de leur contexte stratigraphique pour évaluer les éventuelles différences de ces résultats .

Les groupes isotopiques analyses ont été constitués à partir des valeurs isotopiques de trois molécules analysées comme suit :

**Groupe enrichi en C29 et C31 et appauvri en C27:** échantillons du sédiment de contact 39 et 38 de la structure 236,

**Groupe enrichi en C27 :** échantillons 26 du sédiment de contact ; l'échantillon 10 du comblement 10 et l'échantillon 31 de la couche cendreuse,

**Groupe centrale :** échantillon 40 de l'encaissant de la structure 236 ; échantillon 07 du comblement de la structure 221 ; échantillons 13, 14 et 24 du sédiment de contact de la structure 221 ; échantillon 30 de la couche cendreuse de la structure 221 et les échantillons 35 et 36 de l'encaissant de la structure 221

**Groupe appauvri en C31 :** échantillons 22 du sédiment de contact de la structure 221 et 34 du sédiment encaissant de la même structure.

Les résultats obtenus nous montrent le groupe appauvri en C31 appartenant à la structure 221 serait proche par ces valeurs en C29 et C31 de la famille des Sapindaceae mais que celles-ci présentent des valeurs beaucoup moins enrichies en C27. Le groupe central est proche de la famille des *Fagaceae* et que par rapport à C27 pourrait appartenir à la famille des *Poaceae* mais présentant des valeurs plus appauvries en C29 et C31. Le groupe plus enrichi en C27 est proche de trois autres familles de plantes les *Betulaceae* les *Pinaceae*, les *Salicaceae*. Le groupe enrichi en C29 et C31 de la structure 236 pourrait appartenir en fonction de ces valeurs en C29 et C31 aux familles des *Betulaceae*, *Pinaceae* ou *Salicaceae*. Mais ce dernier groupe se différencie des autres trois par une inversion dans les valeurs de C27 qui sont pour ce groupe plus appauvries que pour C29 et C31, alcanes qui présentent les valeurs les plus enrichies par rapport aux autres trois groupes des échantillons des structures de Louviers et cette inversion des valeurs n'est représentée dans aucun des groupes de plantes C3 analysés(Fig. 39 et 40).

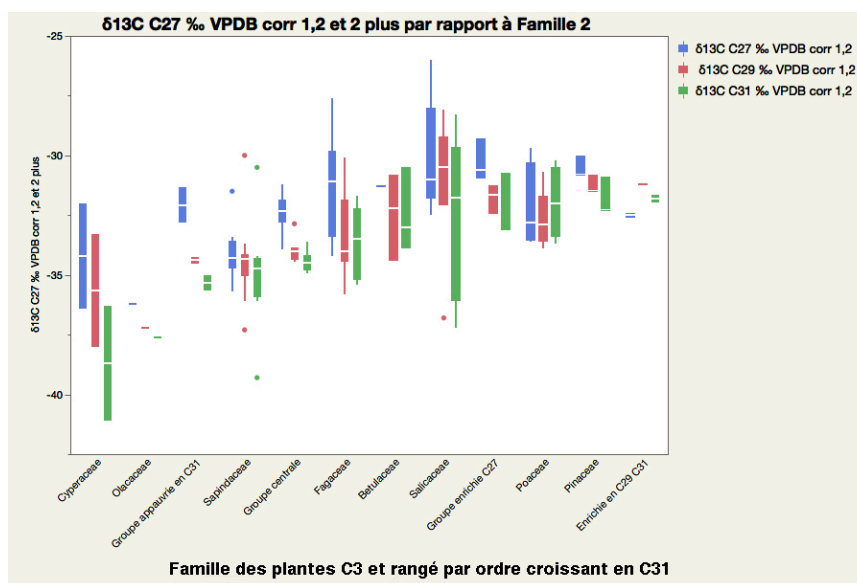


Fig. n°39 Graphique en boîtes des rapports isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  ‰ des alcanes C27, C9 et C31 par groupe d'échantillons au sein des structures du site de Louviers selon les groupements isotopiques observés et des familles des plantes C3 possiblement présentes sur le site

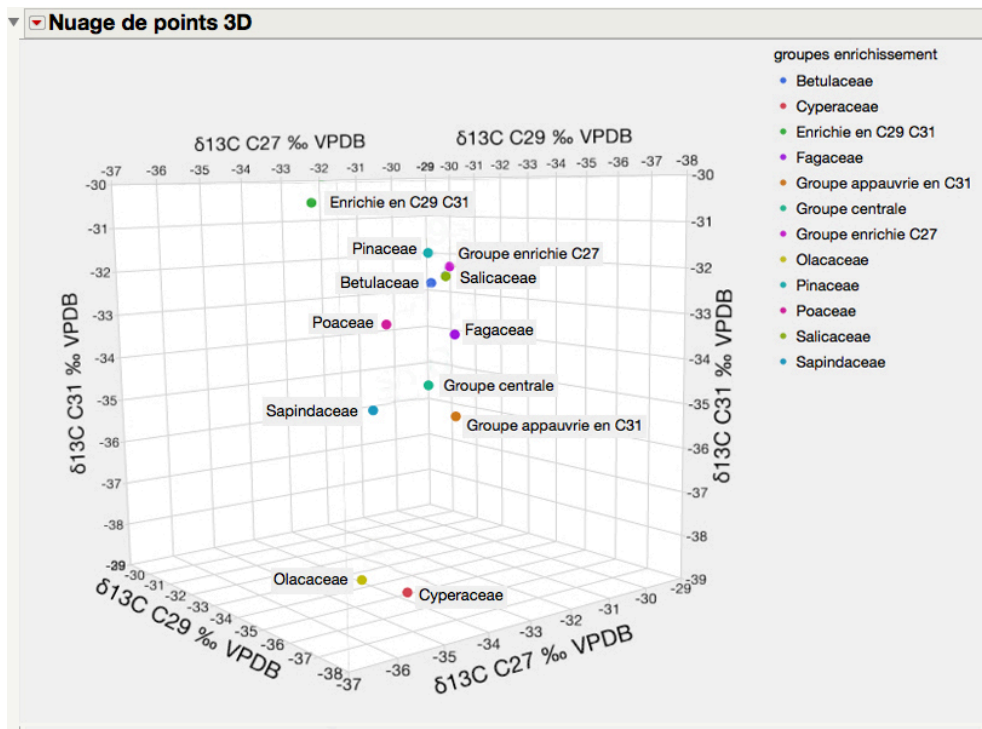


Fig. n° 40 Nuage des points 3D en fonction des groupements par valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  ‰ des alcanes provenant des échantillons du site des louviers et des familles des plantes C3

L'analyse ACP par variance de ces groupements confirme cette analyse et nous nous montre que le groupe central et le groupe appauvri sont plus proche des plantes de la famille des Fagaceae Sapindaceae et Poaceae. Ici on note que le groupe plus enrichi de la structure 236 s'associe plus avec les Salicaceae, Pinaceae et Betulaceae suite à son enrichissement en C27 sachant que ce groupe est celui qui regroupe les échantillons les plus thermoaléérés selon les analyses de conservation des alcanes et que le groupe plus enrichi en C29 et C31 de la structure 236 est liée avec les familles des Pinaceae et Betulaceae, fig.41.

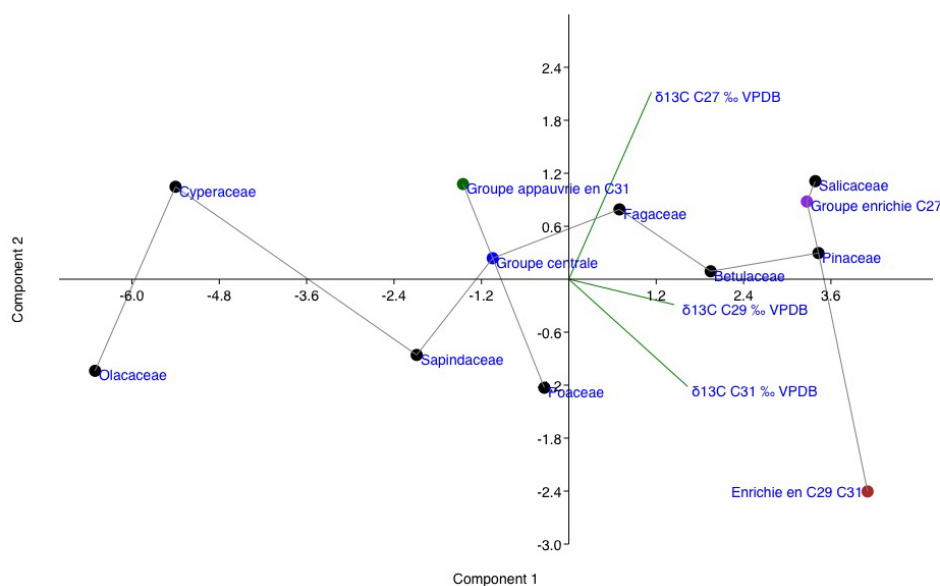


Fig. n°41 . Analyse ACP des moyennes des rapports isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  ‰ des alcanes C27 C9 et C31 par groupe d'enrichissement établis par classification hiérarchique d'échantillons et familles des plantes C3

### 3.4.3 L'analyse isotopique des alcanes par échantillon au sein des plantes C3

Pour conclure avec cette analyse exploratoire nous pouvons finalement effectuer une analyse encore plus fin en comparant les valeurs moyennes de ces familles des plantes avec les valeurs isotopiques de chaque échantillon. L'analyse ACP par variance de ces valeurs met en évidence la plupart des échantillons recueillis sont très proches entre elles se situant à proximité des familles : Fagaceae, Poaceae et Sapindaceae avec des valeurs enrichies en C27 et plus appauvries en C29 et C31. Deux échantillons ont des valeurs plus appauvries en C27 par rapport aux autres échantillons l'échantillon provenant de la couche de cendres de de la structure 221 221-30 et l'échantillon 221-13 provenant du sédiment de contact. Ces deux échantillons sont très proches des moyennes des familles de Poaceae et de Sapindaceae.

Ensuite, nous trouvons les trois échantillons enrichis en C27 C29 et C31 de la structure 221 l'échantillon de contact 221-14 proches de l'échantillon de la couche cendreuse 221-31 et situés entre les Fagaceae et les Betulaceae et l'échantillon du comblement de la structure 221 221-10 proche des Salicaceae et séparé de ces deux échantillons.

Finalement nous trouvons les deux échantillons plus appauvris en C27 et enrichis en C29 et C31 provenant du contact de la structure 236 236-38 et 236-3, qui sont relativement proches de l'échantillon provenant du sédiment de contact de la Structure 221 (221-26). Ces trois échantillons sont proches des familles des Betulaceae et de Pinaceae respectivement (fig. n°42).

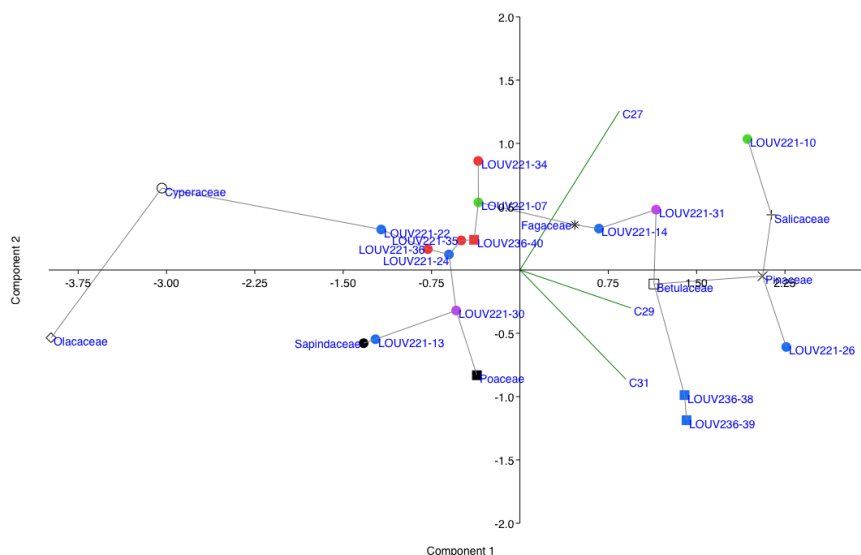


Fig. n°42 . Analyse ACP des rapports isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  ‰ des alcanes C27 C29 et C31 par échantillon et des valeurs moyennes des familles des plantes C3 de notre base de données.

Les résultats de cette première analyse exploratoire des valeurs isotopiques nous montrent une certaine diversité au sein des échantillons prélevés au sein des structures du site de Louviers tout en nous indiquant que les interprétations peuvent être légèrement modifiées en fonction de la grille de lecture appliquée pour analyser ce contexte. Ainsi, la plupart des échantillons du site de Louviers seraient proches des familles des Fagaceae, Poaceae et Sapindaceae avec certaines différences que pourraient être liées à l'enrichissement des valeurs isotopiques sur certains échantillons qui seraient liés aussi à des processus de transformation liés à la fragmentation moléculaire que nous pouvons observer suite à l'exposition des lipides à la chaleur. Ceci semble être validé par les



variations des relations entre les valeurs isotopiques des trois molécules analysées et spécialement par les fluctuations d'enrichissement observées sur la molécule la plus courte l'alcane C27 par rapport aux valeurs plus régulières observées pour C29 et C31. Ce point est d'autant plus intéressant que des échantillons pris au sein des même couches stratigraphiques présentent des différences marquées entre elles. Ce résultat pourrait nous indiquer des dégradations différentielles pour ces échantillons et même des possibles contaminations entre les couches prélevées, voir par exemple le cas de l'échantillon très enrichie provenant du comblement 221-10, qui pourraient donner lieu à des mimétismes avec des familles des plantes naturelles absentes sur le site. De la même façon ces analyses nous ont montré une certaine uniformité entre les échantillons des sédiments encaissants lesquels nous tenons à le rappeler n'indiquaient pas sur nos échantillons des traces de thermo-altération vue de l'état d'oxydation de ces sédiments. Dans le même sens ces différences bien marquées entre les sédiments en contact avec le silex de ces deux structures, dont les valeurs plus enrichies de la structure 236 ne coïncident pas avec une dégradation des alcanes observable dans leur distribution massique, pourraient nous indiquer la utilisation ou consommation des espèces végétales différentes entre ces deux structures.

Avec ces inférences obtenues de notre analyse exploratoire nous pouvons donc comparer nos résultats avec les données anthracologiques et palynologiques obtenues sur le site pour intégrer ces résultats aux autres approches paléo-environnementales d'un point de vue interprétatif.

### ***3.5 Comparaison des inférences isotopiques des alcanes avec les analyses anthracologiques et palynologiques***

Les résultats des analyses anthracologiques effectuées sur ces deux structures (Gaudin 2019 a) sur des échantillons que nous n'avons pas analysés ont permis de déterminer la présence des quatre fragments pouvant être attribués à des bois secs de *Quercus* sp. / *Castanea* sp (Fagaceae) au sein de l'unité stratigraphique 456 couche au contact avec les silex de la structure 236.

L'analyse de l'unité stratigraphique 450 ( couche cendreuse) de la structure 221 a permis d'identifier deux fragments provenant de bois de petit calibre de noisetier *Corylus avellana* (*Betulaceae*) pouvant être interprétés comme du bois d'allumage.

L'analyse effectué par David Aoustin des restes que nous avons retrouvés au sein de nos échantillons a permis de retrouver un certain nombre de restes qui viennent compléter cette première étude effectué par L. Gaudin (Gaudin, 2019 a et b). Ainsi au-delà des restes de *Corylus avellana* (*Betulaceae*) nous avons pu retrouver des restes de *Quercus* sp./*Castanea* sp. et de *Fagus* sp. (Fagaceae) au sein de la structure 221 pour les US 448 et 449 des échantillons des silex chauffés 221-16 et 17- 28 et 29( pour leur analyse voir March et al. 2021). De même nous avons retrouvé aussi deux restes de graines dont l'espèce d'origine n'a malheureusement pas pu être encore identifié pour la US 449 dans l'échantillon du sédiment 221-27 et un fragment d'écorce pour la US 450 les autres macro-restes organiques inférieurs à 4mm trouvés dans cette couche cendreuse au sein des échantillons 221-30 et 31 n'ont pas pu être identifiés. Finalement pour la structure 236 les résultats obtenus du sédiment encaissant US2 de la structure 236 ont fourni aussi des restes de *Quercus* sp. / *Castanea* sp. (Tableau n° 10.)

Quant aux restes des pollens analysées (Gaudin 2019 b) nous notons la présence des restes des pollens des plantes appartenant aux familles des Pinaceae, Betulaceae, Poaceae, Cichoriodeae Cyperaceae et Araceae (*Lemna*, plantes aquatiques) pour la structure 221 et seulement des Juncaceae et Araceae pour la structure 236 (Tableau n° 11).

La présence des pollens de plantes des milieux aquatiques pourrait expliquer l'enrichissement conséquent de certaines de échantillons enrichis mais non thermiquement dégradés vu que les plants CAM ont généralement des valeurs isotopiques plus enrichies que les plantes C3. Ainsi nous avons ajouté la famille des Araceae à notre analyse sachant que nous n'avons pas pu trouver encore de valeurs pour la famille des Juncaceae. Les résultats de l'ACP confirment l'hypothèse d'un possible origine dans cette famille des plantes pour les alcanes de le sédiment de contact de la structure 236 ( Fig. 43)

Prélèvements					Restes carbonisés		Autres restes
Louviers	221	1/4 SE	H2	448	13	Absence de macro restes organiques	gravier
Louviers	221	1/4 NO		448	16	1 graine; 1 charbon indéterminable, 1 charbon de <i>Quercus/Castanea</i> (L: 2 mm); 2 charbons de <i>Fagus</i> (L < 2 mm)	gravier
Louviers	221	1/4 NE		448	17	10 charbons de dimension < à 4 mm : 5 charbons indéterminés, 1 charbon de <i>Quercus sp./Castanea sp.</i> , 1 charbon de <i>Fagus</i>	gravier
Louviers	221	1/4 SO		449	26	Absence de macro restes organiques	gravier
Louviers	221	1/4 SO	N2	449	24	Absence de macro restes organiques	gravier
Louviers	221	1/4 NE		449	28	1 charbon de <i>Fagus</i> de longueur 4 mm, 24 charbons de dimension < à 3 mm	gravier
Louviers	221	1/4 NO		449	29	5 charbons de <i>Quercus sp./Castanea sp.</i> de dimension < 4 mm, 2 charbons indéterminés de dimension < 4 mm	gravier
Louviers	221	1/4 NE		449	27	1 reste de nature végétale (graine ?); 1 reste de nature végétale (graine ?, L : 3 mm)	gravier
Louviers	221	1/4 NO	G2	450	30	1 fragment d'écorce (L: 2 mm)	gravier
Louviers	221	1/4 SE	R2	450	31	3 restes indéterminés de dimension < à 4 mm	
Louviers	236	1/2 S	5.3	US2	40	4 charbons de <i>Quercus Sp./Castanea sp.</i> de dimension < à 2 mm	gravier

Tableau n° 10 Résultats des analyses anthracologiques préliminaires des échantillons des structures 221 et 236 du site des Louviers (D. Aoustin avec modifications)

Taxons \ Code Prélèvements		ST 39 - US 79	ST221 - US 450	ST236 - US 457
Pollens	<i>Pinus sylvestris</i>	0	1	0
	<i>Corylus</i>	0	1	0
	POACEAE	0	2	0
	CICHORIOIDEAE	0	2	0
	JUNCACEAE	0	0	1
	CYPERACEAE	0	2	0
	<i>Lemna</i>	0	2	2
Spores	Spores monolètes	0	0	3
Non pollinique	Microrestes hyalins – HdV-182 ou TM388	0	4	0
	Phragmospores – HdV-729	1	0	0
	Indéterminés	4	0	3
	SOM. pollen (somme de base)	0	10	3
	SOM. Sporo-pollinique	0	10	6
	CONC. ABS Pollen (nb / cm3)	0	671	186
CONC. ABS Pollen et Spores (nb / cm3)		0	671	372

Tableau n° 11 : Comptages correspondant aux pollens et spores déterminés dans chacun des 3 prélèvements testés. Les valeurs grisées correspondent à des sommes polliniques, sommes sporo-polliniques et pour les deux dernières lignes à des concentrations absolues de pollens et de spores + pollens. Les concentrations absolues sont exprimées en nombre de grains par volume (mL) de sédiment (Gaudin 2019b).



Ces données paléo-environnementales nous montrent bien la sélection des plantes des familles des Fagaceae et des Betulaceae pour leur emploi en tant que combustible, ce qui pourrait expliquer une partie des signatures isotopiques des lipides d'origine végétale au sein de nos structures ainsi que leur fragmentation et conséquent enrichissement isotopique qui pourraient donner lieu à la présence des signatures isotopiques qui pourraient être confondues avec d'autres familles des plantes présentes des valeurs similaires à ceux obtenus sur l'exposition à la chaleur de ces lipides. Par ailleurs ces résultats nous montrent la possible présence dans le milieu proches de ces familles et d'autres familles de plantes que même si n'ont pas été identifiés à l'échelle macroscopique au sein des structures pourraient être présentes au sein des biomarqueurs lipidiques de nos échantillons.

En prenant en compte les résultats obtenus sur les signatures isotopiques que nous venons de présenter dans le chapitre précédent nous avons décidé d'effectuer une première analyse bi-variée en incluant les données que nous avons pu incorporer sur la famille des Araceae famille des plantes aquatiques flottantes à qui appartiennent les Lemna (*lemna minor*) plante riche en protéines qui aurait pu aussi être consommée au néolithique.

Nous avons décidé d'effectuer tout d'abord cette analyse à partir des isotopes stables des alcanes C29 et C31 molécules qui montraient la meilleure corrélation de façon à disposer d'une modélisation linéaire fondée sur les deux molécules isotopiques présentant des distributions cohérentes avec celles des plantes naturelles pour analyser les possibles origines de ces lipides provenant des cires de plantes. Cette analyse exploratoire part de l'hypothèse de l'absence des thermo-altérations majeures comme cela a été fréquemment observé lors des expérimentations de répliques des foyers préhistoriques, mais aussi d'autres possibilités telles que leur conservation lors des processus d'utilisation de ces structures où par la présence des restes végétaux sans altération thermique provenant des dépôts taphonomiques.

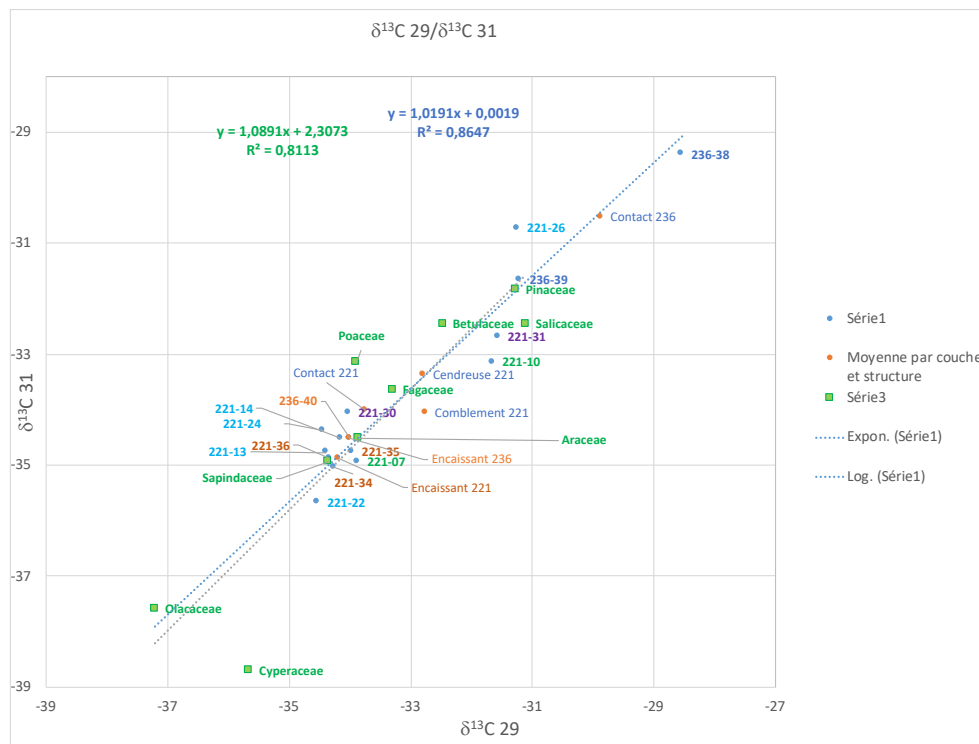


Fig. n° 44 : Analyse bi-variée des valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  ‰ des alcanes C29 et C31 provenant des échantillons du site des louviers et des familles des plantes C3 et CAM pouvant se trouver sur le site.

Les résultats de cette analyse (Fig.44) nous montrent que la plupart des échantillons du site de Louviers sont compris entre les familles de Fagaceae, Poaceae et Sapindaceae, ce qui confirme que ces trois familles sont proches des valeurs observées pour nos échantillons même si nous écartons les valeurs de C27. À ces données s'ajoute le fait que selon cette analyse les valeurs isotopiques des lipides de la famille des Araceae viennent se superposer avec le groupe central analysé préalablement qui caractérise les valeurs des échantillons provenant des sédiments encaissants de la structure 236 et 221 mais aussi certains comme l'échantillon 221-24 du sédiment de contact avec les silex de la structure 221. Cette analyse nous montre aussi clairement les échantillons qui présentent des dégradations suite à la distribution des alcanes comme des échantillons plus enrichis et cela indépendamment des valeurs isotopiques de C27, en les situant proches des familles de Betulaceae, Salicaceae et Pinaceae conjointement avec un des échantillons du sédiment de contact de la structure 236.

Pour comparer ces résultats avec ceux qui seraient obtenus en tenant compte des valeurs de C27 nous avons décidé d'effectuer une analyse ACP en incluant les valeurs isotopiques de cette molécule (Fig. 45).

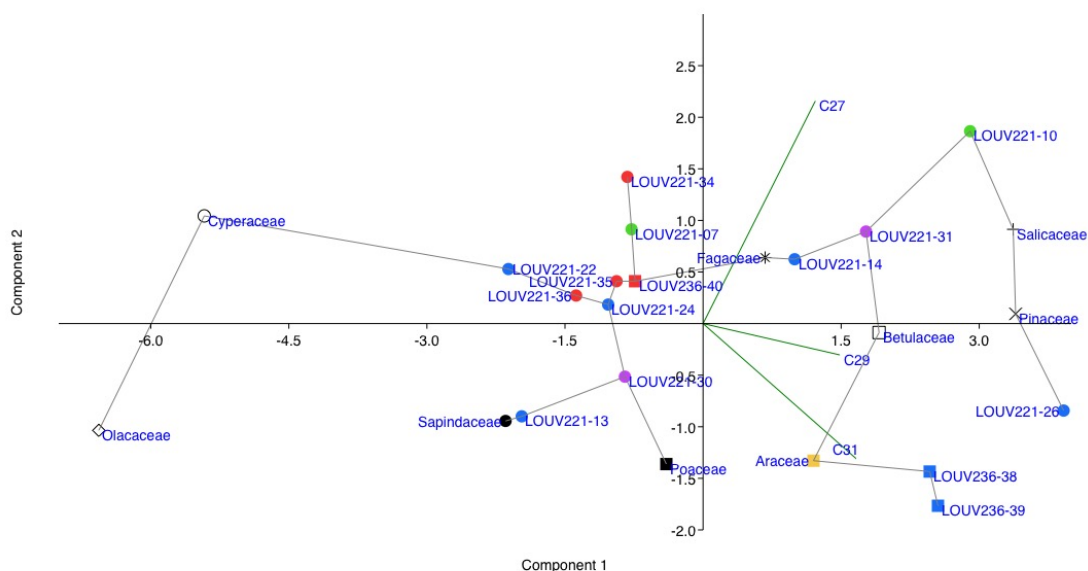


Fig. n°45. Analyse ACP des rapports isotopiques  $\delta^{13}C$  des alcanes C27 C9 et C31 par échantillon et des valeurs moyennes des familles des plantes C3 et la famille CAM Araceae de notre base de données.

En tenant compte de ces valeurs la plupart des échantillons du site de Louviers sont toujours proches de la famille des Fagaceae. Mais contrairement à l'analyse préalable ici les valeurs enrichies pour C29 et C31 et les valeurs plus appauvries pour C27 de la structure 236 pourraient être expliquées par un origine des alcanes dans la famille des Araceae de plantes dont aucune trace carbonisée a été retrouvée dans la structure 236. Ceci pourrait venir renforcer l'hypothèse d'une consommation de cette espèce végétale vu son faible intérêt comme combustible. De la même façon, au-delà de sa dégradation thermique se présente ici la possibilité que les pollens pourraient expliquer la liaison entre l'échantillon 221 -26 et la famille des conifères des Pinaceae pour laquelle aucun reste de charbon n'a été retrouvé dans cette structure. Ainsi les analyses isotopiques pourraient confirmer la présence locale de ces plantes lesquelles pourraient être liées à un apport

anthropique. Nous pouvons constater aussi la proximité de certains de nos échantillons avec la famille des Betulaceae identifiée dans les restes de charbons et légèrement plus enrichis que la famille des plantes en état naturel.

La liaison de l'échantillon du comblement de la structure 221 avec la famille des Salicaceae pourrait être en relation avec du contenu organique provenant des occupations légèrement plus récentes vu que des restes de charbons de cette famille des plantes ont été retrouvés dans des fosses du néolithique récent US 155 structure 101.

Ceci pourrait être aussi le cas pour l'échantillon du sédiment en contact avec les silex 221-13 qui est proche des Sapindaceae famille des plantes qui a été aussi retrouvé dans des couches reliées aux occupations plus tardives ; vu que des restes de charbons de cette famille ont été retrouvés dans l'unité stratigraphique US 403 appartenant au bronze final. Mais ces données pourraient indiquer la présence de ces plantes à proximité du site lors des occupations du néolithique ancien et moyen respectivement venant compléter les données paléo-environnementales provenant des pollens et des charbons.

Toutes ces données vont de pair avec la relation très étroite avec les valeurs isotopiques de la famille des Fagaceae pour la plupart de nos échantillons ce qui vient renforcer les résultats des analyses anthracologiques et la présence in situ des lipides de ces plantes dans les foyers et les sédiments encaissants ainsi que dans le comblement de ces structures. Ceci poussera l'interprétation de sa présence locale à proximité du site lors de l'occupation vu les nombreux échantillons appartenant à des couches stratigraphiques de structures analysées qui présentent une proximité avec cette famille des plantes. Par contre nos données ne montrent pas la présence des lipides de la famille des cyperaceae.

Ainsi ces résultats montrent que le fait d'avoir multiplié les analyses des échantillons provenant de ces différentes couches et structures nous a permis d'élargir la diversité de nos résultats et démontrer que le contenu organique de ces structures de combustion peut aussi nous renseigner sur le paléo-environnement et les comportements humains reliés à celui-ci et à l'utilisation du feu, même en absence des restes anthracologiques identifiables.

### ***3.6 L'analyse par familles des molécules : Analyse moléculaire des Acides Gras***

#### ***3.6.1 Les acides gras insaturés et ramifiés***

La plupart des acides insaturés sont rapidement dégradables et indiquent plutôt des contaminations récentes des échantillons analysés tandis que les acides ramifiés mettent en évidence le degré de la dégradation bactérienne des échantillons. Ainsi ces deux familles de molécules sont dans le cas du site de Louviers des indices de la dégradation et des contaminations récentes des échantillons, même si dans certaines conditions particulières de formation et de préservation ceux-ci peuvent nous fournir aussi des informations importantes sur les activités développées dans les structures de combustion comme par exemple la consommation des produits marins ou préciser l'origine de certains mélanges d'acides dans les contenants céramiques.

La distribution de ces familles d'acides que nous avons présentée en début de ce rapport montre que les couches du comblement de la structure 221 et du sédiment encaissant de la structure 236 présentent la plus forte concentration des acides gras insaturés. Ces données indiquent aussi que dans la structure 221 les concentrations moyennes d'acides gras insaturés diminuent avec la profondeur. Ce phénomène ne se répète pas dans la structure 236 où les acides gras insaturés sont absents de la couche de

contact mais présents dans le sédiment encaissant. La couche du sédiment encaissant de la structure 236 est celle qui présente les plus fortes concentrations des acides ramifiés et la couche cendreuse de la structure 221 les plus faibles, tous les autres couches présentent des valeurs moyennes relativement similaires indépendamment de leurs caractéristiques ( Fig. 46)

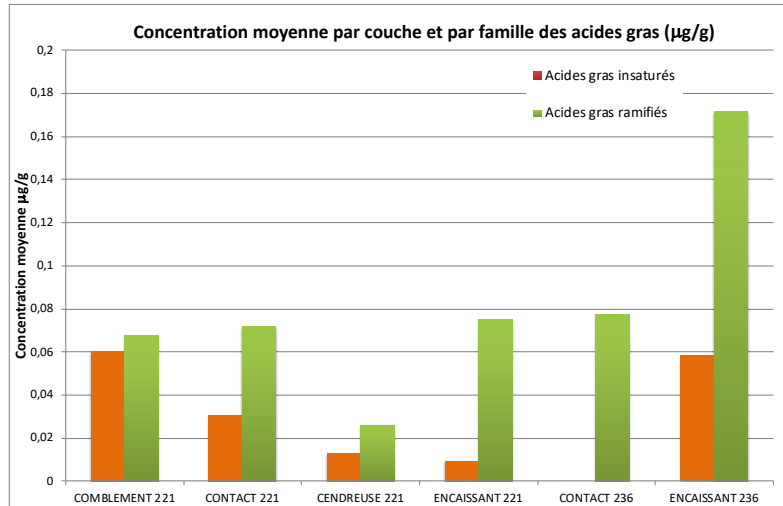


Fig. 46 Concentration des acides gras insaturés et ramifiés par unité stratigraphique des structures 221 et 236 du site de Louviers

La distribution des échantillons nous permet d'observer hormis le fait que les échantillons du sédiment de contact de la structure 236 ne présentent pas des acides insaturés que la concentration des acides gras insaturés est extrêmement faible, toujours inférieure à 0,085 µg/g. Les concentrations des acides gras insaturés les plus importantes au sein de cette faible présence sont retrouvés dans les échantillons 221-07 de la couche de comblement, les échantillons 221-24 et 221-26 de la couche de contact de la structure 221. Il est intéressant de remarquer que ces trois échantillons proviennent du quart SO ce qui pourrait indiquer un phénomène de contamination plus récent pour cette partie de la structure. Ensuite, c'est l'échantillon provenant du sédiment encaissant de la structure 236 qui présente des fortes concentrations d'acides gras insaturés ce qui le différencie du sédiment encaissant de la structure 221 (fig.47). Ainsi nous remarquons que parfois des échantillons appartenant à la même Unité stratigraphique présentent des distributions assez variées en fonction de leur position soit au sein d'une même structure soit entre les structures.

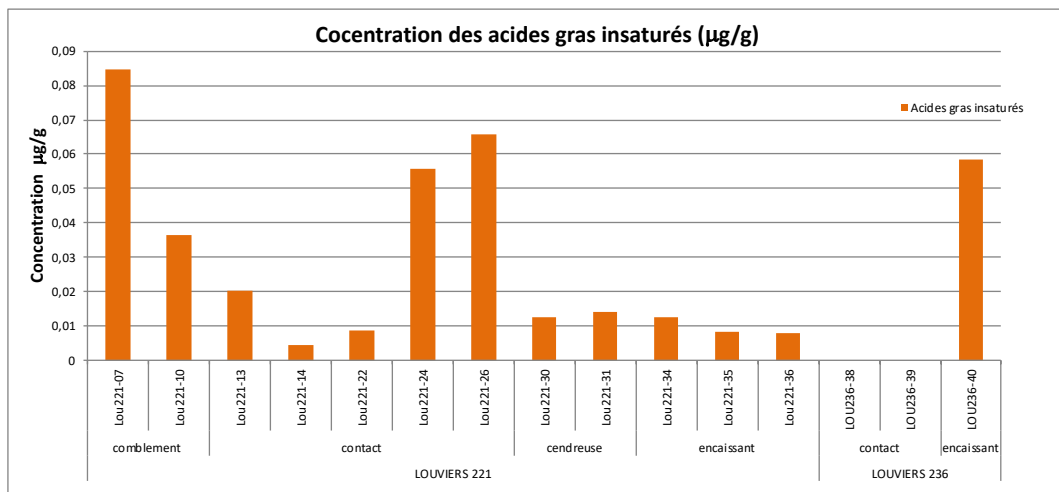


Fig. 47 Concentration des acides gras insaturés par échantillon au sein des structures 221 et 236 du site de Louviers

Pour les acides gras ramifiés indiquant la dégradation bactérienne des acides gras les concentrations sont aussi faibles inférieures à 0,18 µg/g mais plus importantes que celles des acides insaturés (fig. 48). Les deux échantillons contenant plus des acides ramifiés appartiennent aux sédiments encaissant des structures 221(221-36) et 236 (236-40) > 0,16 µg/g. La couche qui contient les quantités plus faibles des acides ramifiés est la couche cendreuse de la structure 221.

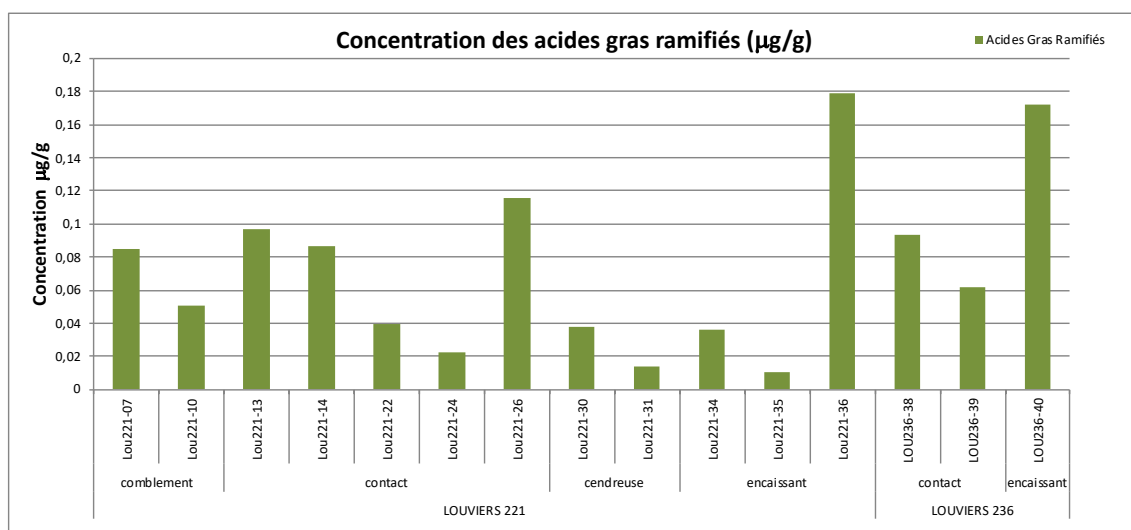


Fig. 48 Concentration des acides gras ramifiées par échantillon au sein des structures 221 et 236 du site de Louviers

### 3.6.2 Les acides gras saturés

Comme les alcanes, les acides gras saturés nous renseignent aussi sur les activités développées dans ces structures de combustion spécialement sur la fonction de celles-ci à partir de l'analyse des graisses déposées dans les couches anthropiques ou transformées par l'activité anthropique de ces structures (Baldessari et al 1987, March et al.1989a et b, March, 1995,1996,1999 March et Soler, 1999 March et al 2003a et b, March 2013, March et al 2014, March, 2017, March et al. 2017, Garcia Piquer et al 2019) Cette famille de molécules provient des matières organiques animales et végétales comme les graisses des tissus adipeux, viandes, viscères et laitages et des graines et d'huiles extraites des plantes dont leur apport massique est supérieur à celui des autres parts des animaux et des plantes contenant aussi des acides gras .

La distribution des concentrations des acides gras saturés dans le site de Louviers montre un plus forte concentration moyenne des acides gras saturés dans la structure 221 qu'au sein de la structure 236. Pour l'ensemble des échantillons des deux structures une concentration moyenne plus importante d'acides gras saturés a été localisée au sein de la couche contenant les silex chauffés (1,07 µg/g). Pour la structure 221 les trois autres couches présentent des contenus similaires avec des valeurs plus faibles pour l'encaissant, qui contient aussi une moindre concentration des acides gras saturés que la couche en contact avec les silex que la couche en contact avec les silex pour la structure 236. (Fig. 49) . Ainsi nous constatons que les couches en contact avec les silex sont celles qui contiennent le plus grandes quantités des graisses donnant d'emblée une possible explication sur l'utilisation de ces roches pour la cuisson indirecte des aliments. Autant la couche cendreuse que les sédiments encaissants contiennent des quantités moindres de lipides ce qui monterait un lien avec les processus de thermoaltération et dépôt de ces graisses lors du fonctionnement des structures. La seule couche de comblement contenant

moins d'acides gras que celle du contact pour la structure 221 indiquerait une faible percolation des acides gras saturés entre ces deux couches.

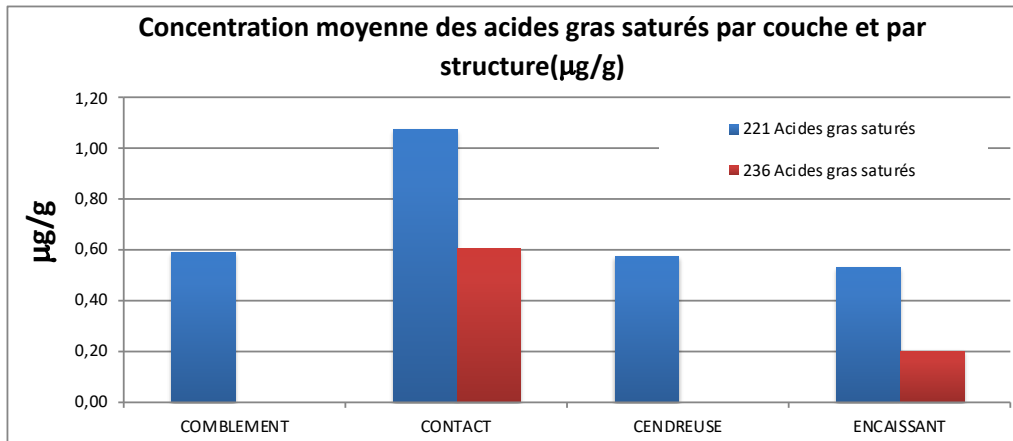


Fig. 49 Concentration des acides saturés par couche au sein des structures 221 et 236 du site de Louviers

Les concentrations les plus importantes ayant été observées pour l'échantillon 221-26 (1,83 µg/g) pour la structure 221 et l'échantillon 236-38 (0,73 µg/g) pour la structure 236, tandis que les plus faibles ont été observées pour les échantillons provenant des sédiments encaissants 221-35 (0,24 µg/g) et 236-40 (0,20 µg/g) (Fig. 50). L'échantillon 221-26 présentait aussi une forte concentration d'acides ramifiés et insaturés ainsi que l'échantillon 236-40 qui présente au contraire des faibles proportions d'acides saturés. Nous remarquons aussi que les concentrations des acides gras saturés diffèrent au sein de la même couche comme ceci avait été observé pour la masse totale des lipides des échantillons.

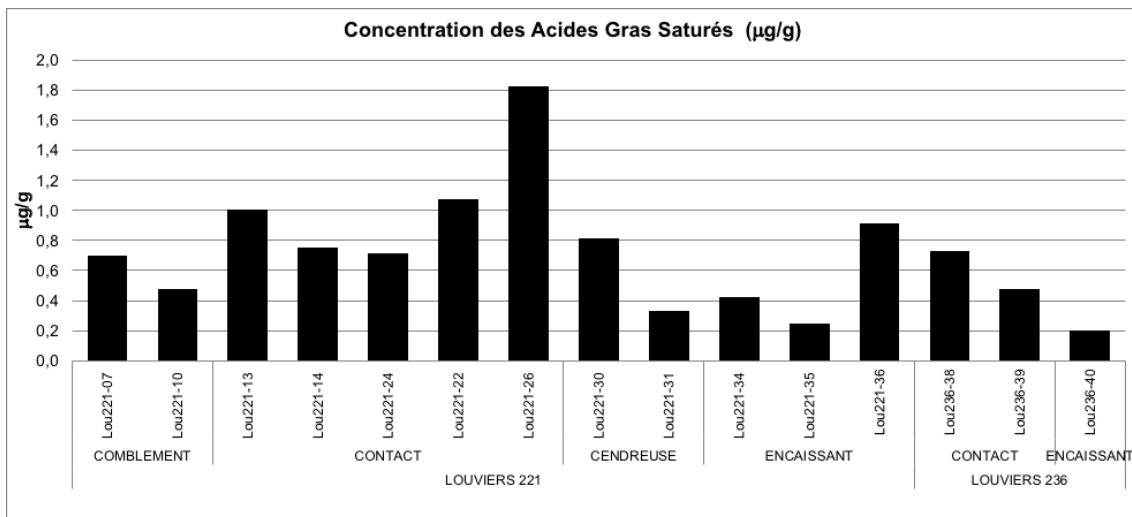


Fig. 50 Concentration des acides saturés par échantillon au sein des structures 221 et 236 du site de Louviers

Les valeurs du CPI des acides gras saturés longs nous indiquent une bonne conservation comme nous l'avons mentionné en début de ce rapport. Nous notons cependant quelques différences en fonction des couches pour chaque structure. Le sédiment encaissant montre des valeurs légèrement plus dégradées pour les deux structures que les couches de contact tandis que le sédiment du comblement de la structure 221 semble le mieux conservé. Les valeurs du CPI pour la couche cendreuse que s'il s'agirait des résidus de combustion devraient a priori être plus dégradées montrent des valeurs moyennes plus élevées que la couche de contact (Fig.51). Ce résultat est dû aux

valeurs de l'échantillon 221-31 qui présente les valeurs les plus élevés du site indiquant une conservation particulière des acides gras saturés pour cet échantillon (Fig. 52).

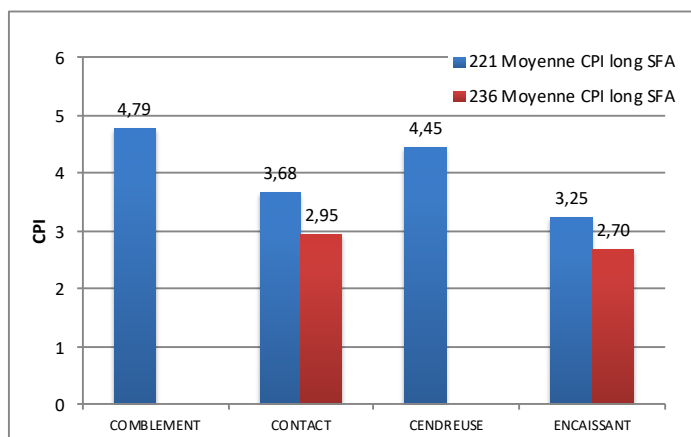


Fig. 51 Valeurs du CPI des acides saturés longs par couche au sein des structures 221 et 236 du site de Louviers

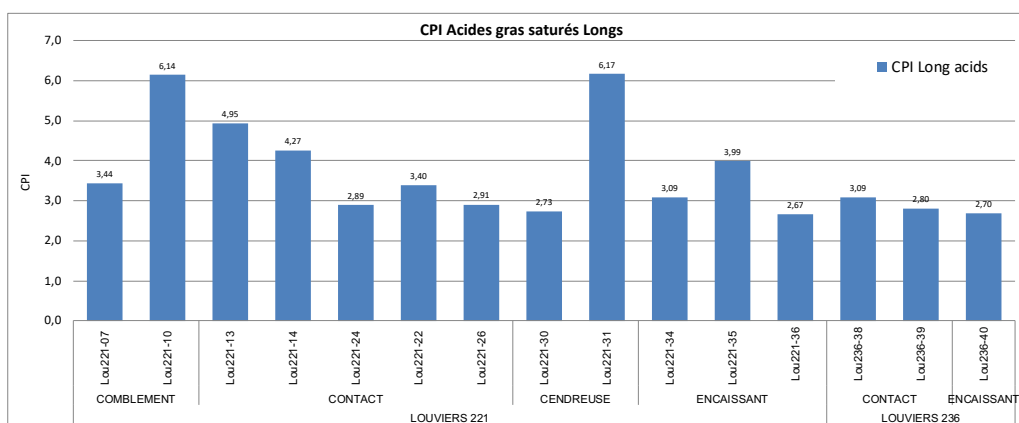


Fig. 52 Valeurs du CPI des acides saturés longs par échantillon au sein des structures 221 et 236 du site de Louviers

La corrélation des valeurs du CPI et de la concentration massique des acides ramifiés montre un très faible tendance à une diminution de valeur du CPI avec une plus forte concentration des acides ramifiées (indice de corrélation -0,37) ce qui montre que les processus de dégradation bactérienne n'expliquent pas nécessairement les différences observées dans les valeurs du CPI. Il en va de même pour les acides gras saturés qui indiquaient des possibles contaminations récentes qui devraient être accompagnées par une meilleure conservation des acides gras saturés dans ces échantillons. Ainsi, les acides gras de nos échantillons semblent tous être plutôt anciens et faiblement dégradés leur valeurs étant plutôt proches pour l'ensemble des échantillons avec quelques exceptions particulières. Il est intéressant de remarquer que les échantillons dont les acides gras saturés sont mieux conservés (10-13-14-22 -31 et 35) proviennent tous du quart SE de la structure et cela même si le quart Sud-Ouest présente de plus fortes concentrations d'acides insaturés. Ceci est assez intéressant sachant que ce quart de la structure présente lors de l'analyse des roches des températures plus élevées au vu de la fragmentation des silex retrouvés sur place. Tout ceci semblerait indiquer que les sédiments de ce quart de la structure contenaient un apport lipidique postérieur à la combustion si combustion sur place il y a eu mais sans une contamination récente importante.

La concentration des acides gras courts et longs peut nous donner une première indication de l'origine de ces acides gras sachant que les acides gras longs dont la chaîne carbonée est supérieure à C20 (>C20) sont plus fortement concentrés dans les produits d'origine végétale, tout en signalant que le contraire c'est à dire une dominance des acides

gras saturés inférieures à C20 (>C20) n'indique pas nécessairement une origine animale de ces lipides. Lors de cette analyse nous observons que la plupart des échantillons présentent une nette dominance des acides gras de courte chaîne sauf pour l'échantillon provenant de l'encaissant de la structure 236 qui est dominé par les acides gras saturés de longue chaîne. Bien que la plupart d'échantillons contiennent des acides gras de longue chaîne (19,8 % en moyenne) seul deux d'entre eux contiennent une plus forte concentration : l'encaissant de la structure 236, 236-40 qui contient (49,7 %) et l'échantillon 221-24 (35,1%) provenant du sédiment en contact avec les silex de la structure 221 (Fig. 53).

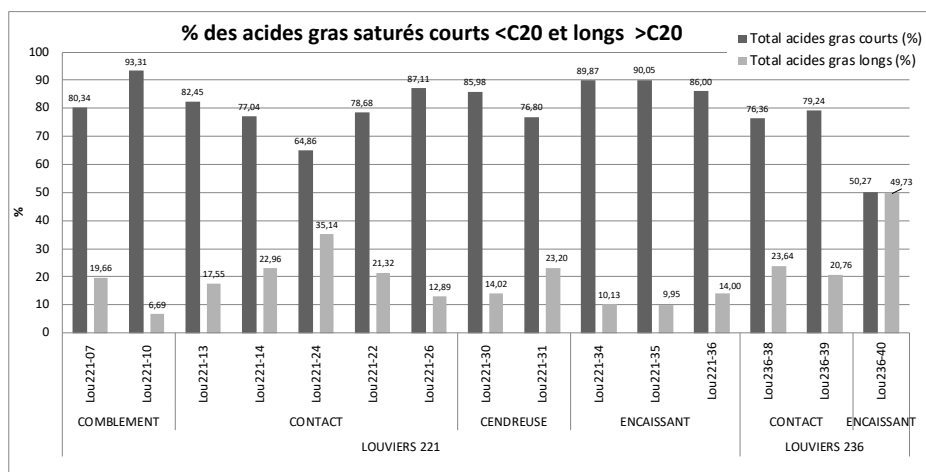


Fig. 53 Concentration des acides saturés de courtes <C20 et longues chaînes >C20 par échantillon et par couche au sein des structures 221 et 236 du site de Louviers

La relation des pourcentages acides gras courts et longs montre que la proportion des acides longs est beaucoup plus importante dans l'échantillon provenant de l'encaissant de la structure 236 et que les proportions des acides longs et du sédiment de contact sont similaires pour les deux structures. La couche cendreuse de la structure 221 contient aussi des proportions similaires de ces acides. Les proportions de ces acides longs sont plus faibles pour le sédiment de comblement et le sédiment encaissant de la structure 221 (fig. n°12). Ainsi nous constatons une faible proportion d'élément d'origine végétale au sein des acides gras saturés de la structure 221 et un plus forte proportion de ceux-ci pour l'encaissant de la structure 236. Il est intéressant que au sein de la structure 221 les proportions d'acides longs les plus élevées au sein de la couche en contact avec les silex ce qui pourrait nous indiquer une plus forte concentration des éléments d'origine végétale pour cette couche et spécifiquement pour l'échantillon 24 qui présente la plus forte concentration des acides longs (Fig. 54).

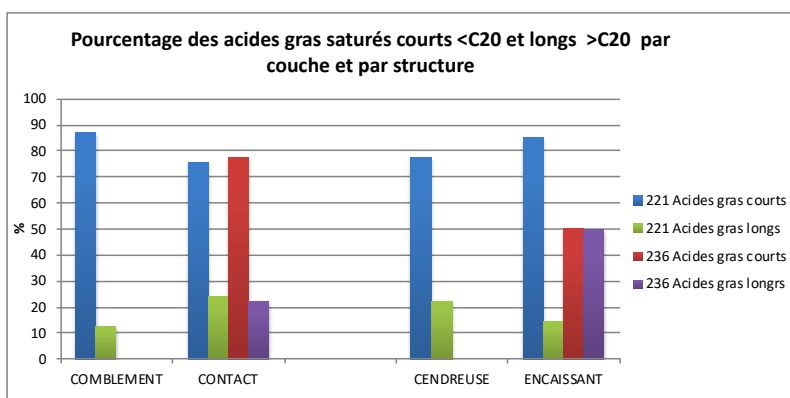


Fig. 54 Concentration des acides saturés courts <C20 et longs >C20 par couche au sein des structures 221 et 236 du site de Louviers



L'analyse de la distribution de ces acides gras saturés en fonction de leur longueur de chaîne nous permet d'aller un peu plus loin dans l'interprétation de cette famille de molécules vu qu'il nous permet de préciser quels sont les acides courts et longs qui influent dans ces proportions tout en nous permettant de confirmer ou réfuter ces inférences et d'approfondir la chimio-taxonomie des éléments naturelles à partir de cette famille de lipides.

L'analyse de cette distribution nous montre une nette dominance au sein des acides gras courts, des acides gras Palmitique (C16) et Stéarique (C18) ainsi qu'une très faible proportion des acides Arachidique (C20) et de l'acide Myristique (C14) au sein des échantillons analysés (Fig. 55). Pour les acides longs dont la concentration est nettement moins importante, on observe principalement les acides Behénique (C22), Lignocérique (C24) et Céroïque (C26) et des traces plus faibles pour les acides au-dessus de ce dernier. L'absence totale de l'acide Laurique (C12) ainsi que des acides plus courts est aussi à remarquer l'absence de ce dernier fréquemment associée à des produits laitiers ainsi que à des animaux allaitants pourrait nous permettre d'écarter la présence des lipides reliées à ces produits ou à cette classe d'âge d'animaux conservés au sein de ces structures ou d'évoquer un certain lessivage des échantillons vue la plus forte solubilité des acides gras courts .

Au sein de cette distribution nous pouvons remarquer certaines différences par structure ainsi la structure 236 est dominée par C18 à la place de C16 et dans les acides longs cette structure est dominée par C24 avec une plus forte concentration pour C30 et C32 que celle observées pour la structure 221 (Fig. 55). Même si les proportions de répartition de ces acides sont assez stables pour l'ensemble des échantillons on peut constater certaines différences pour certains échantillons qui expliquent ces différences entre les deux structures (fig. 56 et 57, 58 et 59).

Au sein de la structure 221 la plupart des échantillons sont dominées par l'acide en C16 sauf pour l'échantillon 221-35 provenant du sédiment encaissant dont C18 est majoritaire. Certains échantillons présentent une plus forte dominance en C16 comme les échantillons 221-07, 221-10 provenant du comblement ainsi que l'échantillon 221-36 provenant du sédiment encaissant. Un seul échantillon provenant de la couche cendreuse 221-31 présente un proportion légèrement plus marquée de C16 tandis que l'autre échantillon provenant de cette couche l'échantillon 221-30 est semblable à tous les échantillons provenant du sédiment en contact avec les silex où nous observons une légère dominance en C16 sur C18. Au sein de cette structure nous notons aussi une différence pour les acides longs au sein des sédiments en contact avec les silex ou les échantillon 22-221 et 24-221 présentent des fortes proportions de C32 (Fig.56, 58 et 59).

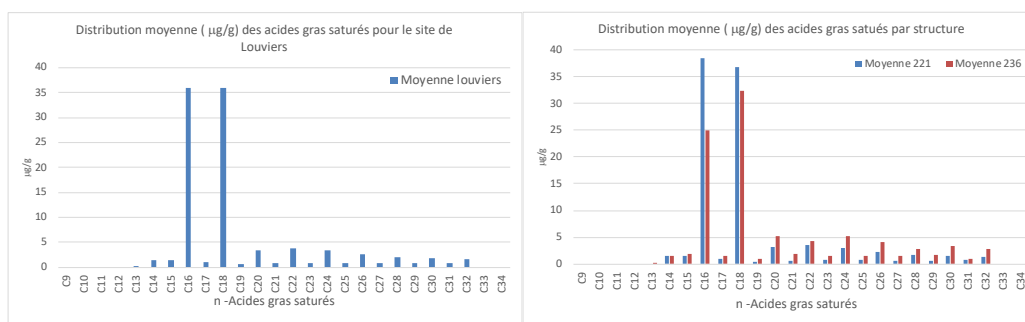


Fig. 55 Distribution moyenne des acides saturés du site de Louviers

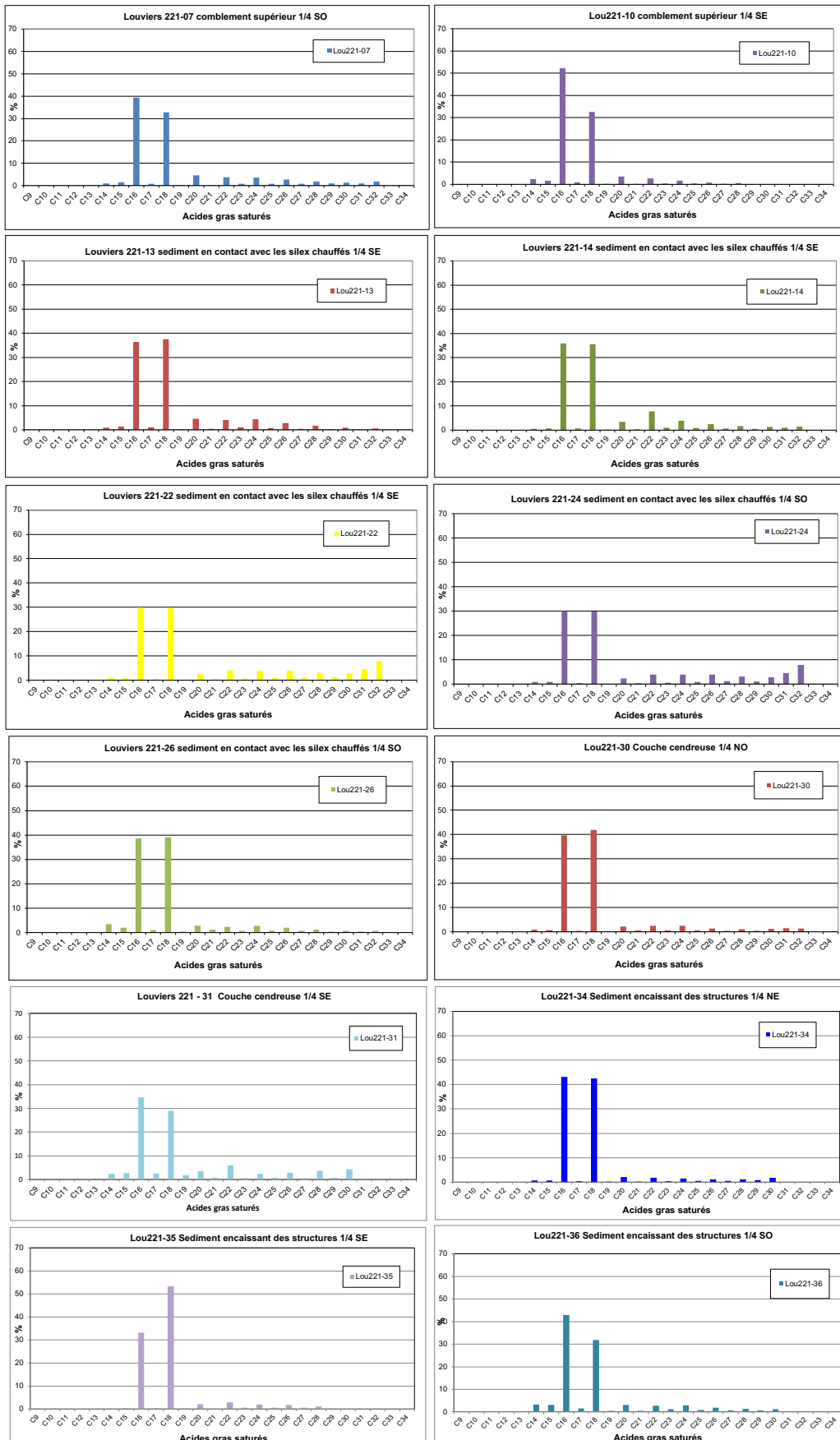


Fig. 56 Distribution des acides saturés par échantillon de la structure 221 du site de Louviers

La situation diverge pour la structure 236 (Fig. 57 et 58) où le nombre d'échantillons disponible était moins important et où les trois échantillons analyses présentent des compositions très différenciées. Ainsi l'échantillon en provenance du sédiment encaissant 236-40 est très fortement majoritaire en C18 tandis que ceux provenant du sédiment en contact le sont en C16. Ces deux derniers échantillons 236-38 et 236-39 présentent des différences assez marquées dans les proportions de C18 et plus fortes entre elles que celles observés au sein des couches anthropisées de la structure 221. De la même façon, les échantillons 236-38 du sédiment en contact et 236-40 du sédiment encaissant hormis la dominance des acides longs en C24 présentent des fortes concentrations en C32 au sein du cortège des acides longs ce qui les rapproche de certaines échantillons de la structure 221 tandis que l'échantillon 236-39 présente une dominance en C30 ce qui les différencie clairement entre elles par la distribution des acides gras (Fig. 59 et 60).

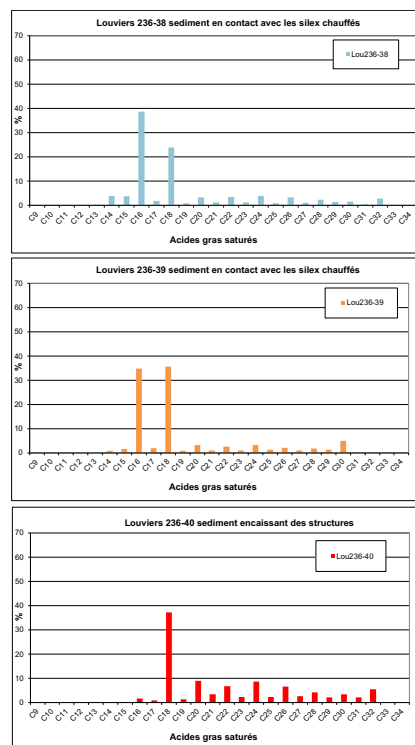


Fig. 57 Distribution des acides satures par échantillon de la structure 236 du site de Louviers

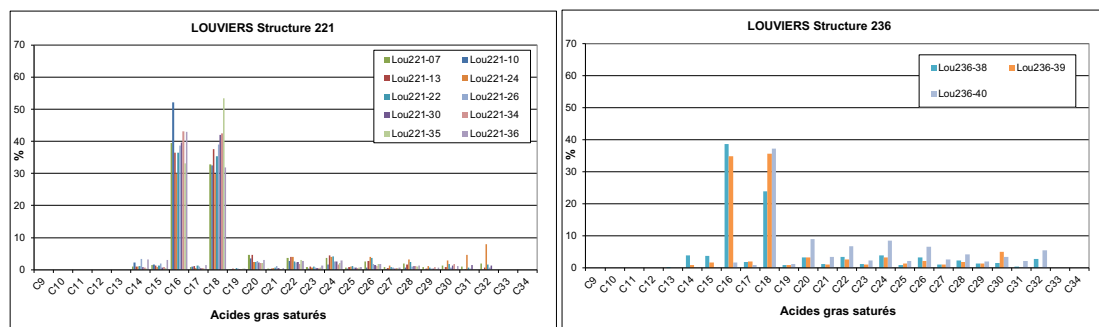


Fig. 58 Distribution des acides satures par structure du site de Louviers

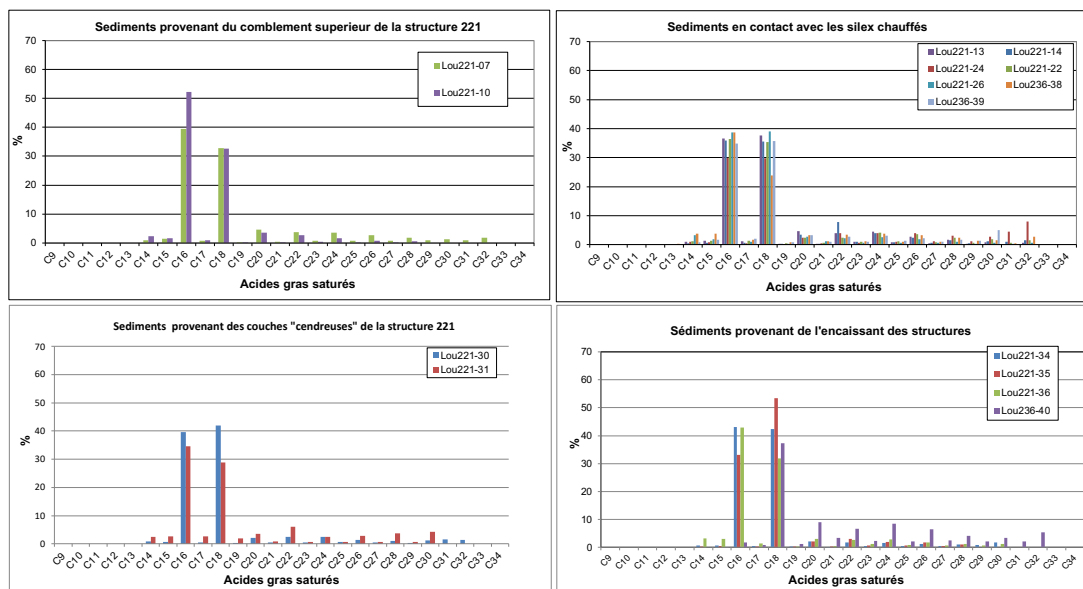


Fig. 59 Distribution des acides saturés par couche du site de Louviers

L'analyse plus détaillée de la distribution des acides gras saturés longs au sein des échantillons du site de Louviers en fonction de couches nous permet d'apprécier les dominances en C22, C24 et C26 avec une diminution progressive vers C30 que nous avons mentionné auparavant mais qui nous montre que hormis l'extrême particularité de l'échantillon 236-40 provenant du sédiment encaissant de cette structure qui présente presque 50% des acides longs au sein de sa constitution, ce pourcentage est plus important dans les échantillons des sédiments en contact avec les silex et la couche cendreuse structures 221 et 236 par rapport aux couches du sédiment du comblement et de l'encaisant de la structure 221 (Fig. n° 60) tout cela nous indique la présence dans ces échantillons des lipides d'origine végétales mais pouvant appartenir à des familles de plantes différentes.

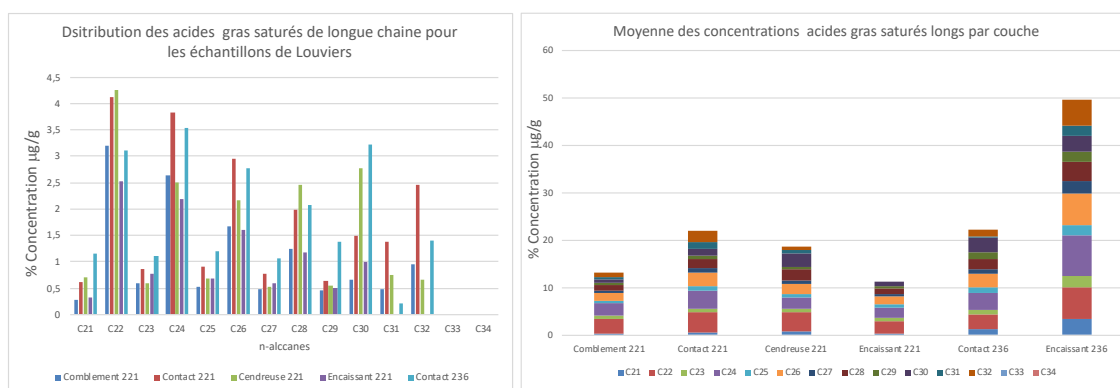


Fig. 60 Distribution des acides gras saturés longs des échantillons du site de Louviers en fonction des couches analysées

Si on analyse le rapport entre les acides gras saturés dominants C16 et C18 pour tous les échantillons on constate que la plupart des échantillons sont majoritaires en C16 sauf pour les échantillons 221-35 et 236-40 apparentant aux sédiments encaissants de ces deux structures. Ce dernier échantillon étant considérablement différent à l'ensemble des échantillons analysés. Ces proportions fluctuent aussi en fonction des couches analysées, les proportions de C16 étant plus importantes dans les sédiments de comblement plus équilibrés dans les couches cendreuses et en contact avec les silex, puis plus faibles dans

l'encaissant ce qui différencie, même si légèrement, les couches plus anthropisées suite à la présence des silex chauffés et résidus de combustion au sein des structures, par rapport à celles dont le contenu naturel devrait être prédominant (Fig. 61).

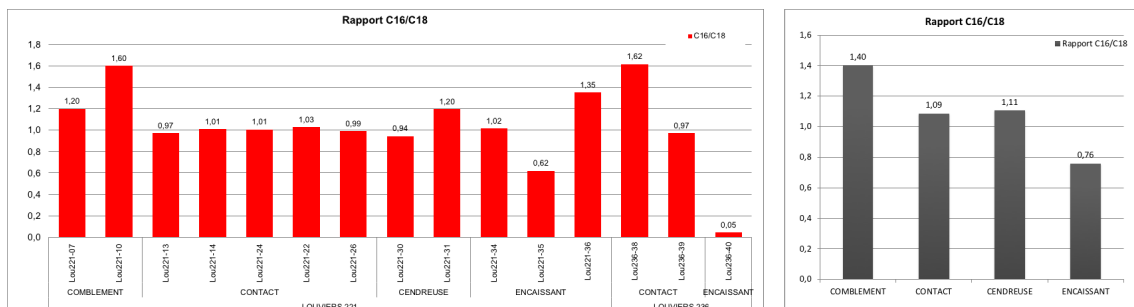


Fig. 61 Rapport des acides saturés C16/C18 par échantillons et par couche des structures du site de Louviers

Ainsi les contenus d'origine anthropique des couches provenant du remplissage anthropique caractérisent les acides gras saturés de ces couches. Les différences entre les contenus naturels du sédiment encaissant et du comblement pourraient s'expliquer par une différenciation dans l'origine naturelle de acides gras saturés de ces deux couches mais aussi par des effets liés à la conduction de la chaleur sur le sédiment encaissant vu que les proportions de C18 ont tendance à augmenter en fonction de la soumission à la chaleur des lipides provenant des contextes naturels comme cela a été déjà observé dans les sols et céramiques préalablement étudiés mais aussi à la pénétration dans les couches de l'encaissant des lipides provenant de l'utilisation du foyer. Ces variations peuvent donc être en plus influencées par une altération thermique modérée des acides gras saturés provenant de l'altération thermique du substrat ou à des dépôts liés aux produits naturels préparés dans ces structures.

Au-delà de ces constats généraux, nous pouvons observer dans le foyer 221 que les échantillons ont des différences entre les deux types de chaînes carbonées, en provenant parfois de la même couche ce qui indique des différences de compositions entre chacune d'entre elles. Ce qui a été déjà observé pour les alcanes. Mais il est important aussi de signaler l'existence des échantillons des deux couches qui se ressemblent fortement comme par exemple l'échantillon 07 du comblement et l'échantillon 31 de la couche cendreuse. Ou encore des échantillons de structures différentes qui se ressemblent aussi fortement comme par exemple l'échantillon 10 du comblement de la structure 221 et l'échantillon 38 du sédiment de contact de la structure 236, ou l'échantillon 13 du contact de la structure 221 et l'échantillon 39 de la couche de contact de la structure 236 vu que ceci pourrait indiquer des similitudes dans leur origine organique. Ceci montrant des différences avec les contenus organiques des autres familles des lipides comme les alcanes où ces deux couches de contact étaient clairement différenciées.

L'analyse ternaire des principaux acides gras saturés de courte chaîne, (rapports entre les acides courts principaux C14, C16 et C18) montre que tous les échantillons ne contiennent que des très faibles proportions du C14. Ces proportions sont toujours inférieures à 4%. Les échantillons contenant de plus fortes proportions de C14 se répartissent entre les différentes couches de la structure 221. (221-10, 221-26, 221-31 et 221-36) Trois de ces échantillons sont dominants en C16 et le même phénomène se produit au sein de la structure 236 où le seul échantillon présente une dominance en C16 est celui qui présente le plus fort taux de C14, (236-38). Seul l'échantillon 26-221 ne présente pas une dominance en C16 pour ces valeurs élevées de C14 (Fig. 62 et 63). L'indice de corrélation entre C14 et C18 montre une tendance à une relation négative modérée entre ces deux acides au sein de nos échantillons ( $IC = -0,57$  p 0,02.) et une

relation positive modérée et plus faiblement significative entre C14 et C16 (  $IC=0,45$  ;  $p=0,08$  ). Ceci montre que bien qu'il y ait une certaine relation entre les écarts de ces molécules ceci ne répond pas à une relation qui pourrait nous indiquer un processus de formation similaire pour tous nos échantillons et leur distribution ce qui indique que ces distributions sont indépendantes d'un même processus de dégradation.

Entre les particularités de l'ensemble étudié, il faut encore mentionner : l'échantillon 40 du foyer 236 qui contient des très fortes proportions en C18 et des très faibles proportions en C16 et une absence totale de C14 ; l'échantillon 35 du foyer 221 appartenant aussi au sédiment encaissant contient plus C18 que C16 et les échantillons 10 et 36 du foyer 221 et 38 du foyer 236 contiennent plus C16 que C18. Quatre échantillons de la structure 221 deux échantillons du comblement (7 et 10), l'échantillon 221-31 provenant de la couche cendreuse et celle provenant du sédiment encaissant 36 de la structure 221 sont dominées par C16 comme l'échantillon 38 du sédiment en contact avec les silex de la structure 236 (Fig. 57 et 58). Tout le reste des échantillons contient des proportions équilibrées de C16 et C18. L'analyse ternaire nous permet de constater encore plus clairement la particularité de l'échantillon du sédiment encaissant de la structure 236 qui est très clairement éloigné de l'ensemble des échantillons que nous avons analysé (Fig. 62).

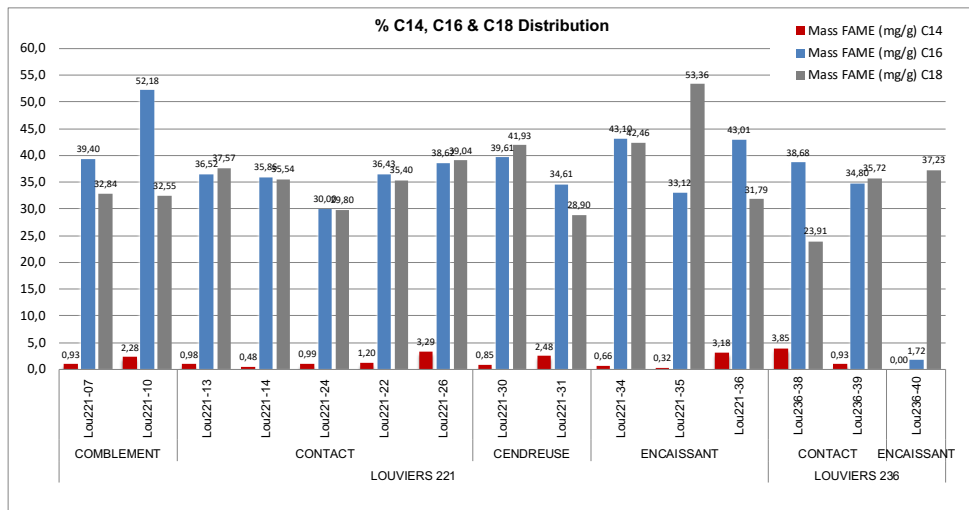


Fig. 62 Distribution des acides saturés C14/C16/C18 par échantillon et par couche des structures du site de Louviers

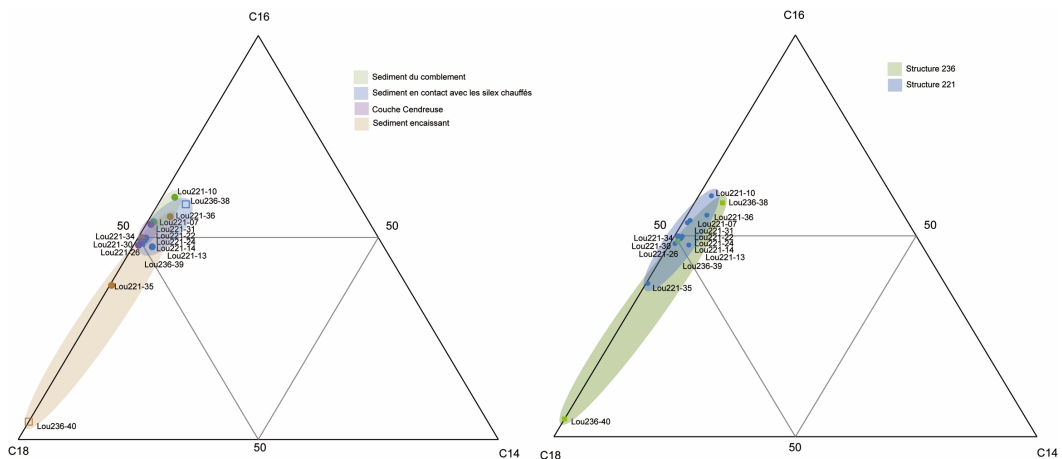


Fig. 63 Analyse ternaire des acides saturés C14/C16/C18 par échantillon et par couche des structures du site de Louviers

La distribution de ces trois molécules peut être employée pour une première exploration des possibles origines des lipides de ces échantillons.

Ainsi, l'analyse par composantes principales des données de ces trois lipides C14 C16 et C18 confrontés à notre base de données constitué par 1004 échantillons de différentes familles des plantes et d'animaux nous permet d'observer que les échantillons de louviers sont plus proches des différentes sub-familles et familles d'animaux herbivores terrestres comme les Capreolinae, Cervinae, Bovinae ou omnivores comme les Suidae, qui entourent avec les Anatidae les échantillons de Louviers. Ceux-ci se trouvent éloignés de la plupart des familles des plantes mollusques et poissons marins et d'eau douce ainsi que d'autres herbivores terrestres comme les Équidae (Fig. 64)

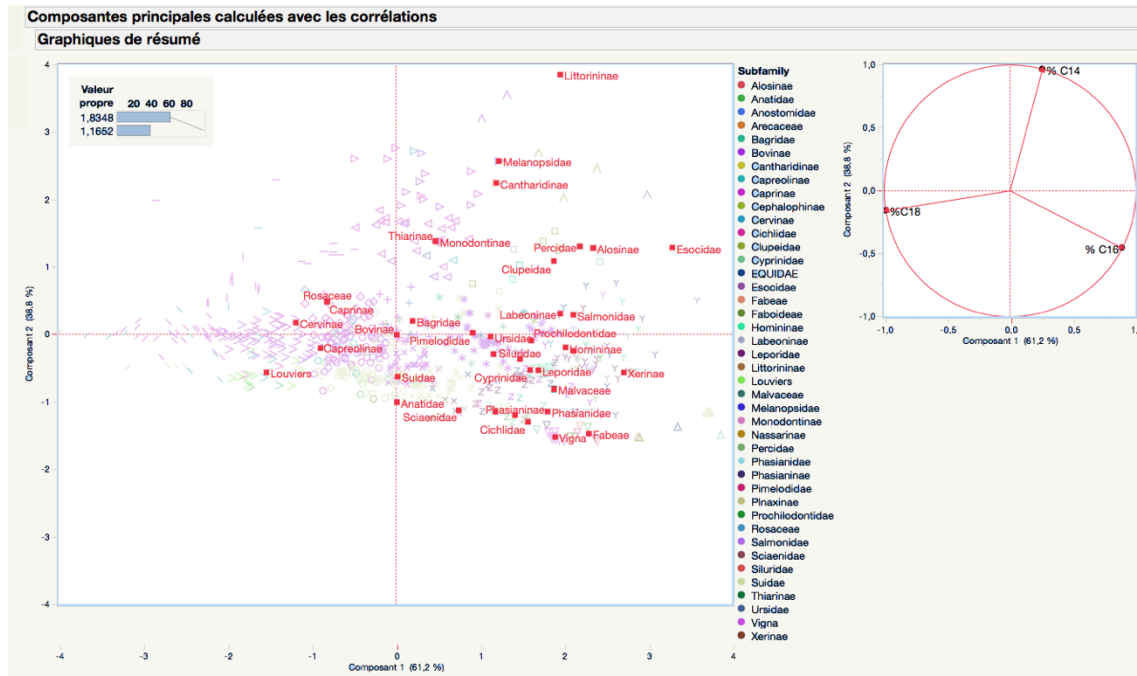


Fig. 64 Analyse par composantes principales ACP des acides saturés C14/C16/C18 des échantillons(n=1004) du site de Louviers et différentes espèces de familles et sub-familles d'animaux et plantes de notre base de données

Le positionnement de l'ensemble des échantillons du site de louviers légèrement séparé des échantillons des animaux actuels pourrait aussi nous indiquer une certaine dégradation des lipides de ces échantillons par rapport aux restes des animaux et plantes actuelles suite au processus de formation anthropiques et naturelles de ces échantillons, Cependant plusieurs échantillons naturels sont très proches des valeurs du site de Louviers et appartiennent aux mêmes familles d'herbivores qui sont évoqués dans l'analyse groupé. La même analyse établi avec les moyennes des échantillons en fonction de sous-familles et familles des échantillons de référence nous montre que les échantillons de Louviers sont proches des échantillons des cervidés et bovidés, représentés par les sous-familles des Cervinae , Capreolinae et Caprinae (cette dernière présentent des valeurs très proches des plantes de la famille Rosaceae) et un peu plus éloignés des Bovinae , Anatidae et Suidae (Fig. 65).

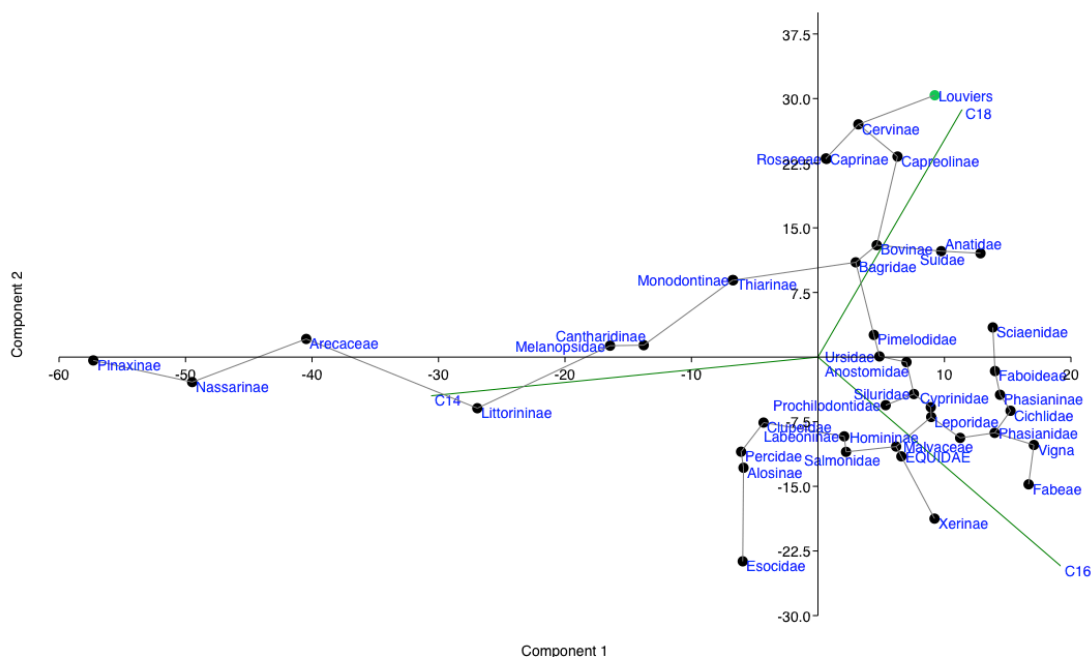


Fig. 65 Analyse par composants principales ACP des acides saturés C14/C16/C18 du site de Louviers et des valeurs moyennes de ces distributions pour différentes espèces de familles et sub-familles d'animaux et plantes de notre base de données

Ainsi la distribution de ces acides gras courts semble plus proches des espèces animales que végétales. Une seule famille de plantes semble proche de la distribution des animaux de Louviers et c'est la famille de Rosaceae ; dont les échantillons de notre base de données appartiennent à des plantes de framboise du genre prunus, genre qui est par ailleurs présent au sein des restes de charbons appartenant aux périodes plus tardives du site de Louviers. En même temps la présence des cires d'origine végétale identifiées à partir de la préservation minoritaire des acides longs va dans le sens des données obtenues par l'analyse des alcanes. L'analyse de la phase neutre nous a permis de détecter simplement quelques méthyl-cétones pouvant être liés aux processus de cuisson suite à leur longueur de chaîne, ou des cires d'origine végétale mais aucun stérols dans la phase plus polaire ce qui nous aurait permis de déterminer la présence d'autres biomarqueurs venant compléter cette analyse. L'absence de ces stérols indique aussi une dégradation des lipides naturels de nos échantillons.

### 3.7 La signification des données à travers l'analyse isotopique moléculaire des acides gras saturés.

L'analyse des valeurs isotopiques moléculaires de ces acides gras du  $\delta^{13}\text{C}$  peut palier à ce manque d'informations et préciser encore nos interprétations. Pour commencer il faut signaler que nous avons aussi étudié au-delà des acides saturés courts qui sont généralement employés pour l'analyse des contenus d'origine animale les valeurs des isotopiques des acides gras longs C24 et C26 pour explorer ces valeurs censées représenter les acides gras d'origine végétale et leur relation avec les valeurs des acides gras courts et des alcanes de échantillons étudiés (Tableau n°12).

Les analyses isotopiques des acides gras C16 et C18 des échantillons du site de Louviers nous montrent une faible variabilité entre les valeurs de ces acides gras dont



l'écart type est plus faible que celui des alcanes et des acides gras longs qui sont similaires à celui des alcanes C27, C29 et C31. Nous constatons aussi que au sein des molécules longues étudiées l'alcane C27 et l'acide C24 présentent aussi des écarts types plus faibles au sein des molécules longues. L'écart type de C16 est légèrement supérieur à celui de C18 (Fig.66).

Structure	Couche	Echantillon	$\delta^{13}\text{C}$ C16	$\delta^{13}\text{C}$ C18	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) C24	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) C26
221	Comblement	221-07	-29,02	-29,63	-30,93	-33,24
		221-10	-28,55	-29,00	-31,17	-32,21
	Contact	221-13	-29,05	-29,60	-30,12	-32,59
		221-14	-28,45	-28,86	-30,32	-33,79
		221-22	-27,63	-29,04	-29,15	-30,20
		221-24	-29,07	-29,32	-29,07	-30,24
		221-26	-28,74	-28,74	-30,51	-32,58
	Cendreuse	221-30	-28,00	-28,97	-28,23	-32,05
		221-31	-28,78	-28,88	-28,94	-31,21
	Encaissant	221-34	-28,37	-28,70	-29,32	-28,39
		221-35	-28,40	-28,12	-32,32	-33,79
		221-36	-27,81	-29,27	-29,84	-30,69
236	Contact	236-38	-27,83	-28,77	-31,80	-34,54
		236-39	-29,94	-29,61	-30,74	-34,48
	Encaissant	236-40	-27,36	-27,69	-29,53	-34,18

Tableau n° 12 : valeurs isotopiques de  $\delta^{13}\text{C}\%$  des acides gras saturés C16, C18, C24 et C26.

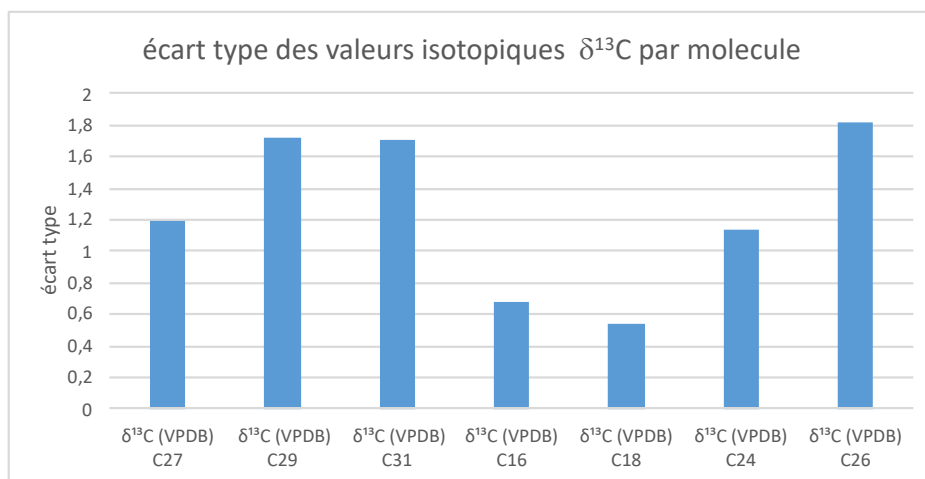


Fig. 66 Écart type des valeurs isotopiques de  $\delta^{13}\text{C}$  des acides gras saturés C16, C18, C24 et C26 et des alcanes C27 C29 et C31 du site de Louviers

De la même façon nous avons constaté que l'indice de corrélation entre les valeurs isotopiques de ces acides gras est faiblement positif mais significatif pour la relation C16-C18  $IC = 0,62$   $p < 0,01$  et C24-26  $IC = 0,61$   $p < 0,01$  mais la relation entre les valeurs des acides longs et courts n'est pas significative montrant ainsi des origines et processus de formation différentes pour ces deux parties du spectre des acides gras.

Les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  obtenus pour les acides gras du site de Louviers nous montrent que pour les acides gras courts les valeurs sont plus enrichies que les valeurs des acides gras saturés (C24 et C26) et des alcanes et que les valeurs obtenues ne fluctuent pas de façon significative pour l'ensemble des échantillons. Ceci n'est pas le cas pour les valeurs de C24 et C26 qui sont d'une part plus appauvries que les valeurs de C16 et C18 et plus fluctuantes en fonction des échantillons (Fig. 67). Par ailleurs les valeurs de C16 et C18 montrent parfois des inversions dans leurs valeurs en fonction des échantillons ainsi nous

constatons que les échantillons 221-07 ; 221-10 ; 221-13 ; 221-14 ; 221-31 et 221-34 présentent un léger enrichissement en C16 par rapport à C18 et que cet enrichissement est plus prononcé pour les échantillons 221-22 , 221-30, 221-36 et 236-38, tandis que les échantillons 221-26, 221-35 et 223-39 présentent des valeurs légèrement plus enrichies pour C18. Ce qui explique la faible valeur positive de leur taux de corrélation même si celui-ci à une tendance significative sur 99 % de l'échantillon.

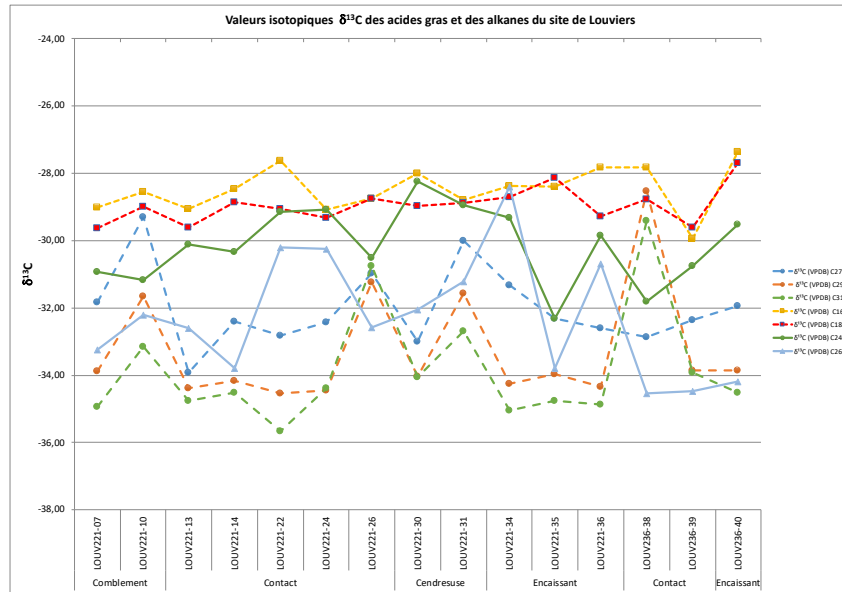


Fig. 67 Valeurs isotopiques de  $\delta^{13}\text{C}$  ‰ des acides gras saturés C16, C18, C24 et C26 et des alcanes C27 C29 et C31 du site de Louviers

La composition moyenne des valeurs isotopiques par couche et par structure nous montre des claires différences entre elles. Ainsi tout d'abord la composition moyenne de la structure 236 est plus enrichie que celle de la structure 221. Tandis que nous observons un séquence continue dans l'enrichissement de la structure 221 à partir du comblement qui est la couche la plus appauvri vers le sédiment encaissant qui est la couche la plus enrichie en passant de façon successive par la couche contenant les restes de silex chauffés et la couche cendreuse suivant ainsi la séquence stratigraphique. Ainsi cet enrichissement progressif qui suit la stratigraphie des structures se différencie de la séquence des enrichissements observés pour les alcanes mettant en évidence l'origine différente de ces deux familles de molécules pour cette structure. Cette différence entre la couche de contact et la couche de sédiment encaissant est encore plus marqué pour la structure 236 ou les variations d'enrichissement isotopique sont aussi inverses (fig. 68). Ainsi les résultats de cette analyse exploratoire nous montre que les phénomènes de fractionnement pour les échantillons de Louviers sont inversés pour ces deux familles de molécules si nous suivons une lecture stratigraphique ce qui dénote des processus de formation différents pour les alcanes et les acides gras courts. Le contenu interne de la structure 221 garde la même logique d'enrichissement entre le sédiment de contact et la couche cendreuse ce qui indique les mêmes processus de formation pour ces deux couches l'intérieur de la structure et l'enrichissement des sédiments qui ont été exposés à la chaleur et qui présentent des valeurs proches entre eux. Ce qui est intéressant aussi est qu'en termes d'analyse des structures la structure la plus ancienne est la plus enrichie dans les deux cas autant pour les alcanes que pour les acides gras courts ce qui dénote une origine différente pour ces deux structures que pourrait nos indiquer un enrichissement progressif en fonction de la stratigraphie général du site, phénomène qui ne se correspond pas avec la séquence interne de la structure 221. Ces différences indiquent que les

signatures isotopiques des acides gras courts correspondent plutôt à l'apport anthropique que contiennent les foyers.

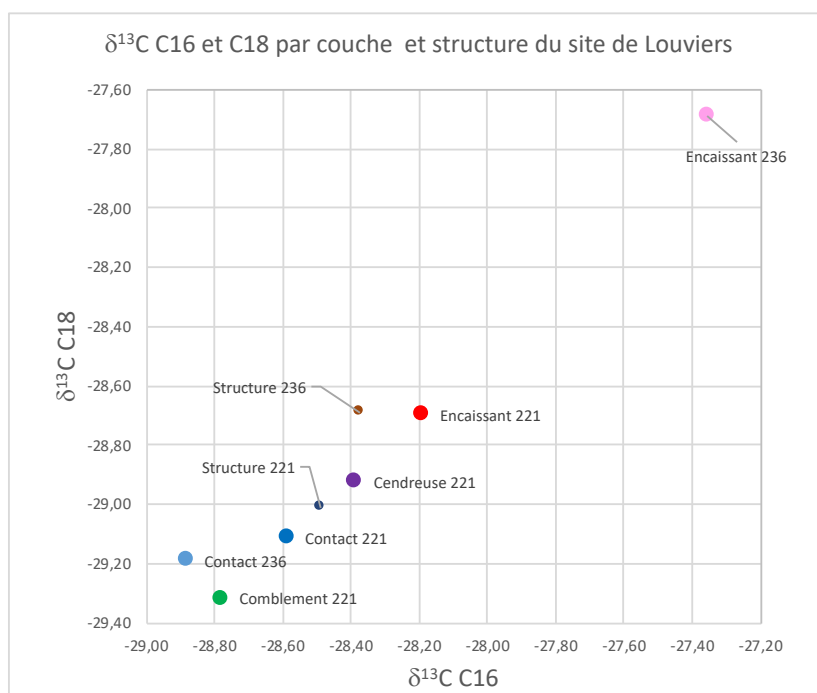


Fig. 68 Analyse bi-varié des Valeurs isotopiques moyennes de  $\delta^{13}\text{C}\%$  des acides gras saturés C16, C18, par couche et structure des échantillons du site de Louviers

En faisant une analyse bi-varié des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  des acides gras saturés C16 et C18 par échantillon nous observons plus clairement les différences entre ces échantillons au sein du de l'écart constaté entre leurs valeurs respectives. Ainsi nous constatons que les écarts sont plus faibles pour les acides gras que pour les alcanes au sein des couches respectives sauf pour les échantillons du sédiment de contact de la structure 236 qui montre deux échantillons plus séparés par leur enrichissement en C16 et C18 étant l'échantillon 236-38 le plus enrichi et l'échantillon 239 le plus appauvri pour C16 et C18 de tous les échantillons analysés. Au sein du sédiment de contact de la structure 221, nous constatons la présence de deux groupes d'échantillons l'un constitué pour les échantillons 221-24 et 221-13 présentant des valeurs plus appauvries et un deuxième composé par les échantillons de 221-26 221-14 et 221- 22 qui est plus enrichi en C18 et C16.

Les sédiments du comblement de la même structure sont partagés entre ces deux groupes étant l'échantillon 221-10 le plus enrichi et l'échantillon 221-07 le plus appauvri. En ce qui concerne les valeurs des échantillons de la couche cendreuse, ils se retrouvent aussi au sein de ce groupe avec des valeurs proches en C18 et des valeurs légèrement plus enrichies en C16 pour l'échantillon 221-30.

Finalement les échantillons des sédiments encaissants de la structure 221 se trouvent partagés par des enrichissements en C16 221-36 et C18 221-35 et l'échantillon 221-34 est proche du groupe enrichie en C18 des échantillons du sédiment en contact avec les silex de la même structure (Fig. 69). L'échantillon 400-236 du sédiment encaissant de cette structure est le plus enrichi en C16 et C18 de tous les échantillons analysés et se situé carrément à l'opposé des valeurs de l'échantillon 236-39 du sédiment de contact de la même structure que comme nous l'avons mentionné est l'échantillon le plus appauvri.

Nous constatons donc que seulement deux échantillons qu'étaient plus enrichis dans ces valeurs isotopiques pour les alcanes le sont aussi pour les acides gras courts comme l'échantillon 221-10 du comblement et l'échantillon 236-38 qui présentait des valeurs enrichies en C29 et C31 et qui présente ici des valeurs plus enrichies en C16. De la même façon, l'échantillon 236-39 qui était plus appauvri pour ses valeurs en C27, C29 et C31 et plus appauvri ici autant pour C16 que pour C18. Ceci confirme la faible liaison entre les valeurs isotopiques des alcanes et des acides gras courts et que les enrichissements moyens par couche pour ces acides ne se correspondent donc pas avec ceux des alcanes.

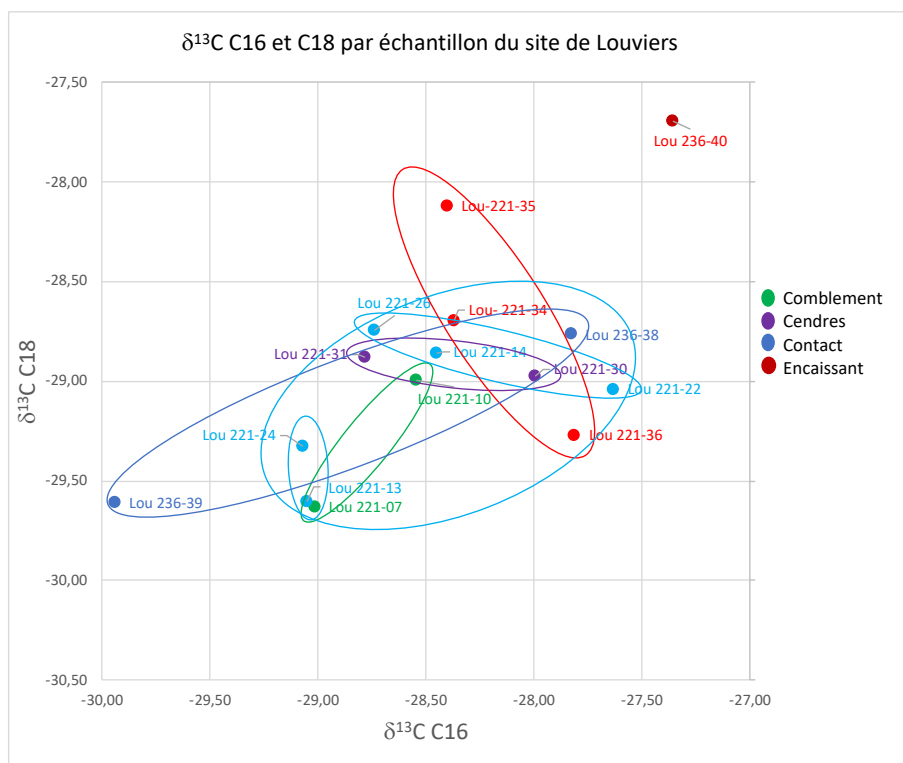


Fig. 69 Analyse bi-varié des Valeurs isotopiques de  $\delta^{13}\text{C}\%$  des acides gras saturés C16 et C18, des échantillons du site de Louviers

### 3.7.1 Une première lecture isotopique de acides gras longs et courts

Concernant les valeurs isotopiques de C24 et C26 nous constatons à travers cette première analyse que ces valeurs sont très fluctuantes pour ces deux molécules. Les valeurs de C24 même si plus appauvries sont plus proches des valeurs de C16 et C18 tandis que ceux de C26 sont plus proches des valeurs des alcanes. Seulement un échantillon 221-34 présente des valeurs plus enrichies en C26 par rapport à C24, tandis que pour tous les autres échantillons les valeurs en C24 sont plus enrichies que ceux de C26. Les valeurs de C26 présentent un écart type plus important que ceux de C24 qui sont légèrement plus stables mais ces deux acides gras considérés comme d'origine végétale ne suivent pas ni le comportement des acides gras courts ni des alcanes longs et leur coefficient de corrélation n'est pas significatif.

L'analyse de ces valeurs par couche et par échantillon nous montre que les valeurs isotopiques de  $\delta^{13}\text{C}$  de ces acides suivent un enrichissement par couche pour la structure 221 dans le même sens stratigraphique que les acides gras 16 et 18 mais avec un pente de régression plus faible pour C24 tout en montrant des différences pour les valeurs de

C26 dans le sédiment encaissant qui sont plus appauvris que ceux des échantillons provenant de la couche cendreuse et de la couche de contact de la même structure.

De la même façon les valeurs du sédiment encaissant de la structure 236 même si plus enrichis en C24 et C26 que les sédiments de la couche en contact avec le silex de la même structure, sont beaucoup moins riches en C24 par rapport au C26 qu'en C16 par rapport au C18. (Fig. 70).

Les trois échantillons de cette structure présentent donc des valeurs appauvries en C24 par rapport à l'ensemble des échantillons de la structure 221 et cela autant pour le sédiment de contact que pour le sédiment encaissant. De la même façon, les échantillons du sédiment de contact la structure 236 sont plus appauvris en C26 que ceux des cendres et du sédiment de contact la structure 221 ce qui montre une différence d'origine pour ces lipides végétales. On constate aussi que les relations d'enrichissement isotopique entre ces structures sont cohérentes avec les données des acides gras courts et inversés par rapport aux alcanes dont les valeurs isotopiques moyennes de la structure 236 sont plus enrichies que ceux de la structure 221.

Si nous analysons ces résultats plus en détail pour la structure 221 nous constatons que les échantillons des sédiments du comblement et de la couche cendreuse ont des valeurs isotopiques proches au sein de chaque couche en C24 et C26, tandis que les trois échantillons du sédiment encaissant présentent des valeurs très différenciées entre eux et que les échantillons du sédiment de contact s'organisent en deux groupes : un plus enrichi constitué par les échantillons 221-22 et 221-24 et un autre plus appauvri formé par les échantillons 221-13, 221-26 et 221-14. Le groupe moins enrichi des échantillons de sédiment en contact est proche des valeurs du sédiment de comblement et le groupe plus enrichi des valeurs des échantillons de la couche cendreuse.

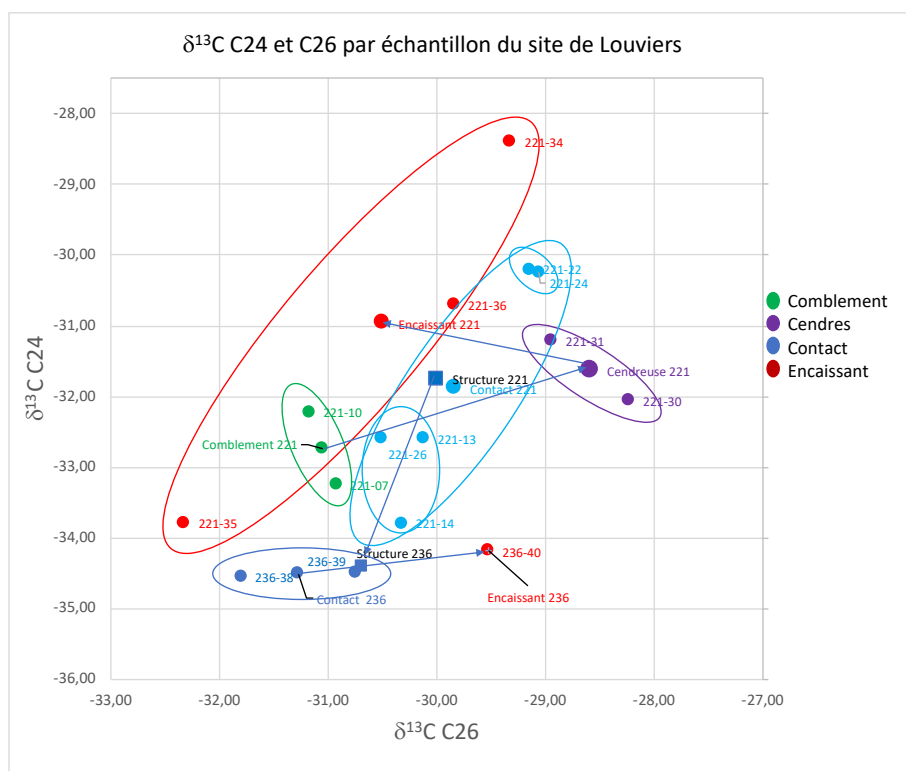


Fig. 70 Analyse bi-varié des Valeurs isotopiques de  $\delta^{13}\text{C}$  ‰ des acides gras saturés C24 et C26, des échantillons du site de Louviers

Nous observons donc que selon les molécules analysées les valeurs isotopiques mettent en évidence différentes affinités entre les échantillons étudiés montrant tant l'existence des mélanges entre les origines des lipides de ces couches ainsi que des différences entre eux selon leur composition. Un exemple de ceci réside dans les différences bien marquées entre les deux structures à partir de l'analyse de ces acides gras ou la différence entre la couche de comblement et la couche cendreuse au sein de la structure 221 .

Dans le monde végétale et animale vivant les valeurs isotopiques de ces acides courts (16 et 18) et longs (24 et 26) sont proches entre eux. Il faut cependant signaler que les études sur les acides gras de longue chaîne sont beaucoup moins nombreux que ceux qui ont été effectuées pour les alcanes et les acides gras courts. Ainsi dans la distribution naturelle au sein des plantes les valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  de acides gras courts et longs sont similaires étant généralement plus appauvris pour les plantes C3 et plus enrichis pour les plantes C4 . Les différences de valeurs observées dans les valeurs isotopiques dans les longueurs de chaîne courts et longs de ces deux groupes d'acides gras que nous constatons pour les échantillons des structures de combustion de Louviers sont produites par deux types de processus. D'une part la dégradation bactériologique de ces acides naturels quand ces produits se dégradent dans le milieu naturel, mais aussi dans notre cas particulier par le fruit des mélanges des apports anthropiques produits pendant le fonctionnement et l'utilisation des foyers ( apports végétaux distincts pour les différentes processus comme la combustion, la cuisson ou le traitement thermique des aliments) et dégradation thermique de ces apports) et la dégradation postérieure de ces mélanges de matière organique enfouis dans les sols (dégradation bactériologique) (March et al. 2018). Ces dégradations produisent une augmentation significatives des concentrations massiques des alcanes courts suite à la fragmentation des molécules longues produites par ces processus de dégradation.

Les concentrations massiques ( $\mu\text{g/g}$ ) que nous avons présenté en début de ce rapport montraient bien que seulement certains échantillons présentaient un apport massique d'alcanes majoritaire (les échantillons 221-10- 221-26 et 236-40) et nous savons que ces échantillons présentaient des indices de dégradation assez importants les deux premiers pour les alcanes et le troisième pour les acides gras. A ceux ci- s'ajoute l'échantillon 221-31 qui présentait des alcanes assez dégradés et en forte proportion par rapport au deuxième échantillon de la couche cendreuse 221-30. Ainsi ces quatre échantillons doivent être pris avec prudence pour leur interprétation tant pour les alcanes comme nous l'avons déjà évoqué que pour les acides gras saturés. Nous notons qu'autant par leur composition moléculaires que par ces valeurs isotopiques ces trois échantillons sont souvent proches entre elles indépendamment des autres échantillons prises dans les mêmes unités stratigraphiques ce qui semble confirmer leur rapprochement de leurs processus de formation indépendamment des différences dans leur composition. Ainsi, nous pouvons considérer que les signatures isotopiques de ces quatre échantillons peuvent être affectés par les processus anthropiques qui se sont déroulés lors de l'utilisation et la période d'enfouissement postérieure à son abandon.

#### *Analyse des acides gras courts*

En prenant compte de ces précautions, nous pouvons considérer que si l'hypothèse de départ est que ces foyers ont été utilisés pour des fonctionnalités domestiques ou rituelles liées à la cuisson indirecte et la consommation d'aliments, ces aliments on du contribuer à la formation de ces signatures isotopiques de façon significative. Pour ces échantillons en particulier il faut rappeler aussi que ceux étudiés jusqu'ici ne présentaient pas de stérols conservés nous permettant de définir l'origine animale ou végétale des

lipides analysés, cependant nous avons pu retrouver des restes des méthyl cétones longues qui se forment autant pendant la cuisson des viandes, ainsi que des méthyl cétones un peu plus courtes fruits de la dégradation naturelle de produits végétaux dont les analyses préalables ont mise en évidence aussi leur présence au sein des lipides des louviers (l'analyse isotopique de cette phase n'a pu être encore effectuée suite aux conditions pandémiques et cela même si cette partie concernant les analyses isotopiques ne faisait pas partie de notre convention préalable). Cependant, l'absence de ces produits nous garantit que ces échantillons n'ont pas souffert des contaminations récentes qui auraient permis la conservation de ces stérols ainsi comme les faibles proportions des acides gras insaturés. Suite à l'absence des stérols les analyses isotopiques de ces acides gras sont donc un recours méthodologique pour mieux déterminer leurs processus de formation et traiter de préciser l'origine naturelle de ces lipides.

Nous avons donc analysé les échantillons du site de louviers à partir de notre base des données contenant 771 échantillons de produits naturels provenant de notre propre travail et des données bibliographiques (voir introduction). Cette analyse nous a permis de déterminer que l'origine de ces acides gras saturés est aujourd'hui plus proche des valeurs des lipides d'origine animale que des valeurs des groupes de plantes C3 et C4 (Tableau n° 13 et Fig. 71).

	Moyenne $\delta^{13}\text{C}$ C16‰	Moyenne $\delta^{13}\text{C}$ C18‰	Ecart type $\delta^{13}\text{C}$ C16‰	Ecart type $\delta^{13}\text{C}$ C18‰
Animal	-27,30	-28,23	0,14	0,17
Louviers	-28,51	-28,98	0,13	0,09
Plants C3	-31,76	-31,62	0,25	0,25
Plants C4	-21,15	-20,49	0,78	0,62

Tableau n° 13 : valeurs isotopiques moléculaires des acides gras des échantillons du site de louviers et de notre base de données

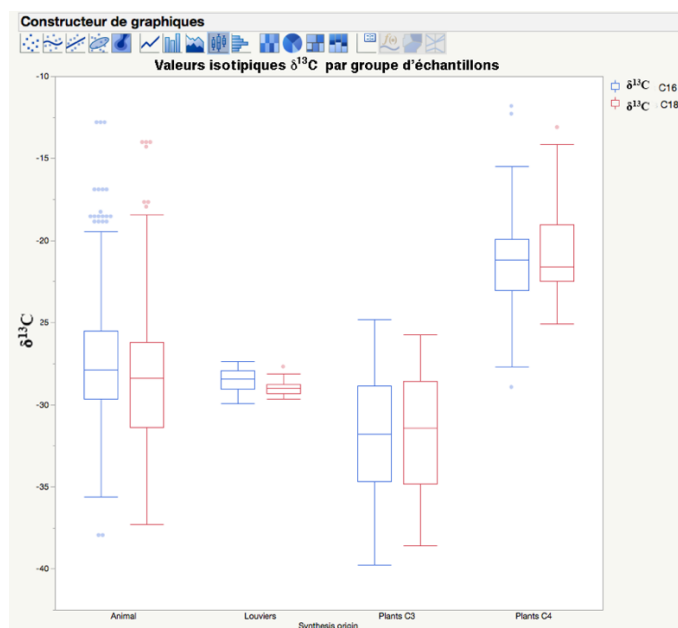


Fig. n° 71 Comparaison des valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  C16 et  $\delta^{13}\text{C}$  C18 ‰ des acides gras saturés provenant du site des louviers avec notre base de données compilant les valeurs de 572 produits animaux 173 plantes C3 et 26 plantes C4.

L'écart type des échantillons de louviers est aussi moins important que celui de notre base de données des animaux et des plantes naturelles. Sur constat se greffe le fait

que les valeurs isotopiques de ces échantillons sont clairement différenciées entre les acides longs et les acides courts comme nous l'avons présentée auparavant.

Si nous analysons la distributions de valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  de C16 et C18‰ à partir de notre base de données des plantes, selon leur espèce et le type de produit, ces données viennent ratifier que les valeurs obtenues pour les échantillons de Louviers se situent entre les plantes appartenant aux familles C3 et C4, étant légèrement plus enrichies que la plupart des plantes C3. Un résultat intéressant de cette analyse plus détaillée est que les valeurs de certains échantillons sont proches des huiles végétales extraits des différentes graines comme le sésame ; le tournesol ; l'huile d'olive, des échantillons de noisettes ou du chou-rave mais très éloignées des plantes C4 (Fig. n° 72). Ceci est une donnée intéressante puisque comme nous l'avons déjà évoqué certaines graines et des restes de *Corylus avellana* ont été retrouvés au sein des structures analysées donc la possibilité d'une origine dans des lipides des huiles de ces plantes ou du rôtissage de ces graines qui provoque aussi le dépôt d'huiles sur les roches chauffées pourrait être une hypothèse à explorer lors d'une prolongation de ce travail.

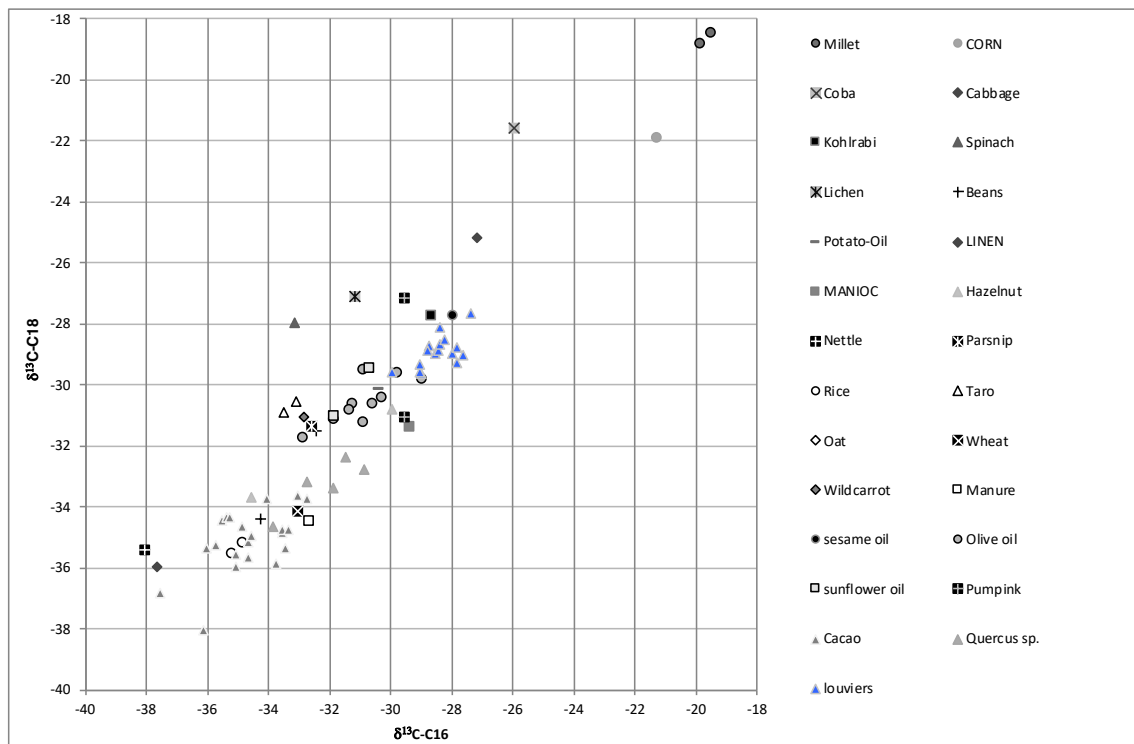


Fig. n° 72 valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}\%$  des échantillons des Louviers et des plantes C3 et C4 de notre propre base de données complétées par des données bibliographiques

En fonction de la concordance des valeurs moyennes des échantillons de Louviers avec les valeurs des lipides d'origine animale nous avons testé l'hypothèse d'une origine animale de ces lipides à partir des données disponibles sur différentes familles d'animaux dans notre base de données provenant de notre propre travail ainsi que des données bibliographiques appliquées à d'autres études concernant l'analyse des lipides. Il faut toujours rappeler que les valeurs isotopiques chez les espèces animales ont liées à leur position dans la chaîne trophique. Ainsi, il y a deux facteurs fondamentaux qui déterminent la composition des graisses dans les espèces animales vivantes, leur alimentation et l'écosystème dans lequel ceux-ci se développent. Ainsi les valeurs diffèrent en fonction de ces critères entre les différentes espèces d'animaux et peuvent changer aussi au sein d'une même espèce en fonction de leur alimentation et de son adaptation à son milieu. De la même façon que dans les plantes, certaines différences



peuvent être observées en fonction des différentes parties du corps des animaux suite aux différentes processus de métabolisation des lipides. Ainsi, par exemple nous pouvons constater des différences entre les différentes parties des animaux exploitées lesquelles peuvent être plus ou moins significatives dans le cadre de l'interprétation des signatures isotopiques en fonction des choix anthropiques pour l'exploitation de ces ressources. De plus comme nous l'avons indiqué les processus de transformation de ces ressources liées à l'emploi de l'énergie thermique peuvent aussi transformer ces valeurs isotopiques lors de thermoaltération, la cuisson ou la préparation des aliments.

En allant du général au particulier nous pouvons tout d'abord comparer la position des échantillons de Louviers avec une large base de données constituée des lipides des animaux vivants contenant 582 échantillons provenant de 48 familles ou groupes d'animaux (selon la source d'origine). Les valeurs de ces espèces ont été corrigées par rapport aux valeurs atmosphériques actuelles à partir de datations obtenues pour le site suivant les courbes proposées par Schmitt et al 2012 et Friedli et al. 1986.

Comme nous pouvons l'apprécier dans la Fig.73 les valeurs isotopiques des espèces animales s'organisent fondamentalement en fonction des critères que nous avons décrit ainsi les animaux vivant et nourris en milieu marins présentent les valeurs les plus enrichies pour ensuite trouver un deuxième groupe au-dessous de -26 pour C18 réunissant les animaux vivant dans des territoires continentaux ainsi que les poissons d'eaux douces vivant pour la plupart d'entre eux dans des systèmes dominés par les plantes C3 ou CAM ces dernières spécifiquement pour les animaux de milieux aquatiques. Dans la limite de ces deux groupes nous notons la présence de familles d'animaux omnivores comme les Suidae et Ursidae. Cette analyse situe les échantillons de Louviers dans la partie appauvrie des échantillons naturels et des milieux terrestres ou aquatiques d'eaux douces continentales ce qui est cohérent avec les analyses des lipides d'origine végétale.

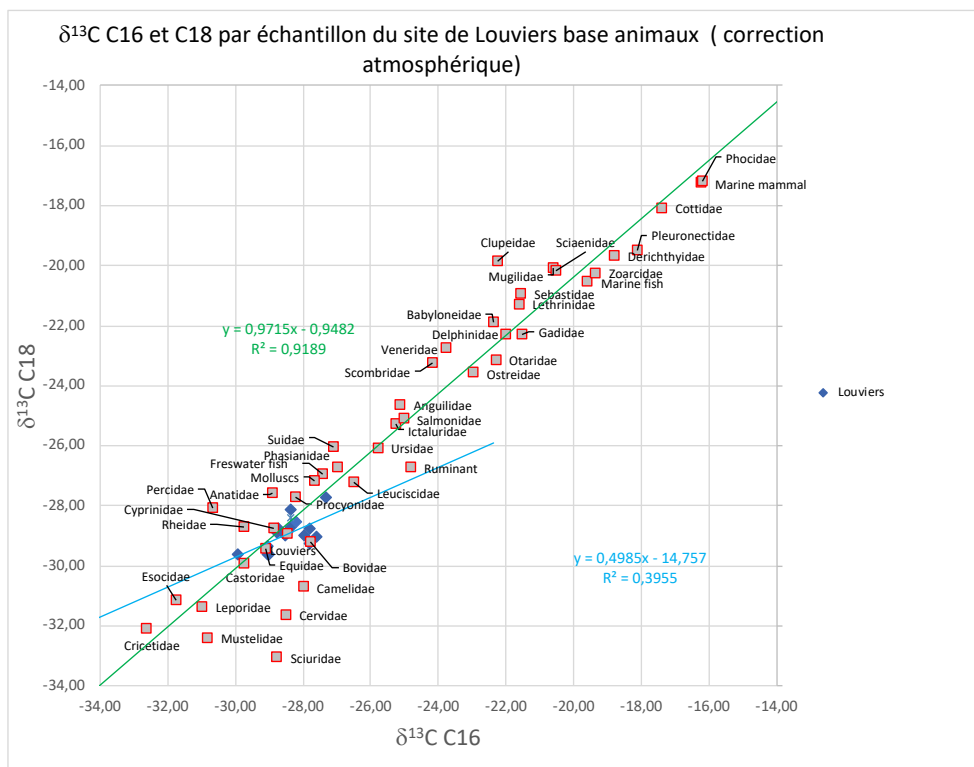


Fig n° 73 valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}\%$  des échantillons des Louviers et des animaux de notre propre base de données complétés par des données bibliographiques

L'analyse bi-varié de la distribution des valeurs isotopiques pour ces deux molécules avec l'ensemble des données à notre disposition pour le continent européen montrent que les échantillons de Louviers sont tout d'abord moins dispersés que les valeurs des échantillons des animaux actuelles analysés ce qui pourrait s'expliquer au-delà du nombre plus réduit des échantillons comme c'est le cas pour certaines familles comme les Anatidae et les Leporidae ou Ursidae par leur processus de transformation et où un choix récurrent des parties exposées au feu par rapport aux animaux consommés. Les données de Louviers se superposent avec les familles des Bovidae et Equidae mais aussi partiellement avec les familles des Suidae, Phasianidae et Cervidae ce qui semble confirmer l'hypothèse de la proximité des échantillons de Louviers avec les deux premières familles mentionnées (Fig. n°74) mais inclue la possibilité de consommation des familles des Cervidae et des Suidae .

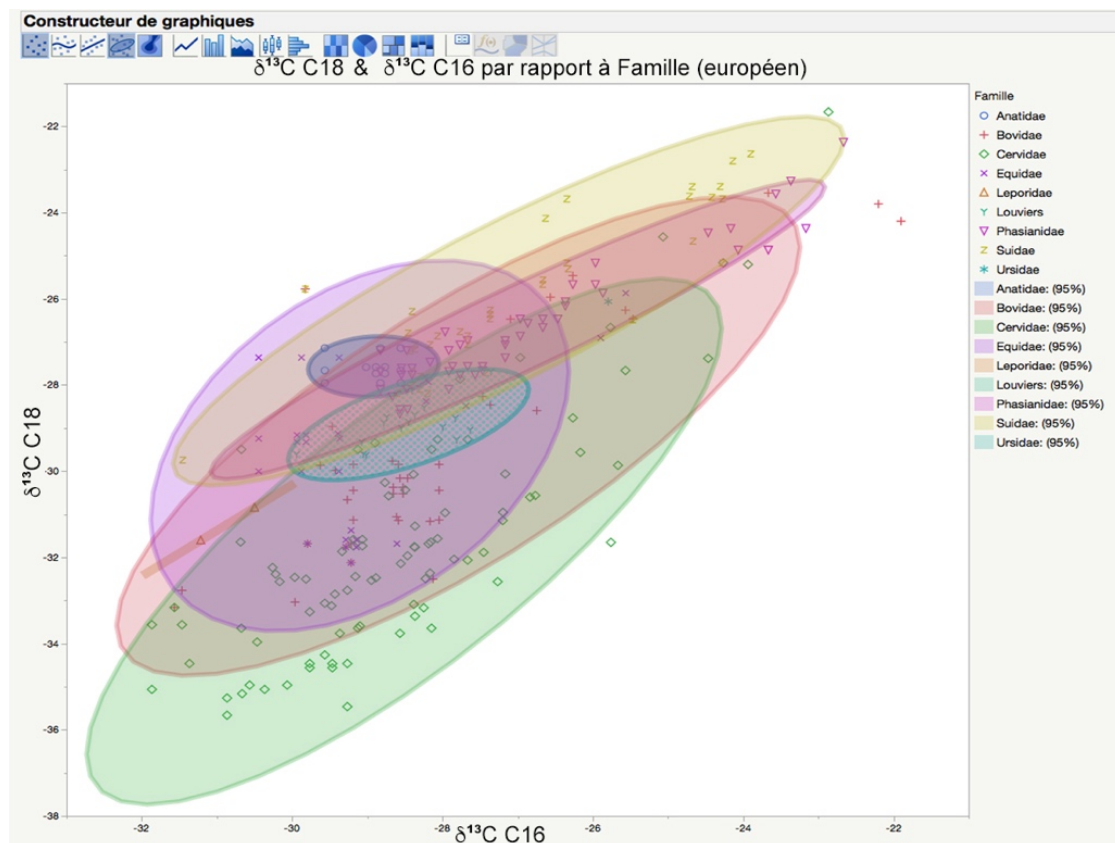


Fig n° 74 Analyse bi-varié des Valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C C16}\text{‰}$  et  $\delta^{13}\text{C C18}\text{‰}$  des échantillons des Louviers et des animaux européens de notre propre base de données complétés par des données bibliographiques (ellipses à intervalle de confiance de 95 %).

Une deuxième analyse que nous avons déjà appliqué sur les foyers des sites des chasseurs cueilleurs (March et al. 2013 et 2017), est fondée sur les différences existantes entre les valeurs isotopiques entre C16 et C18 qui a été développée pour analyser les différences entre les valeurs isotopiques de ces deux molécules reliées aux processus métaboliques des différentes familles d'animaux par Copley (Copley et al 2003, Copley 2005, a,b,c et e). Cette analyse a été appliquée depuis sa publication systématiquement pour identifier les possibles origines des lipides entre les animaux ruminants, les omnivores (porcines) et les produits laitiers , considérées comme les origines plus probables des lipides contenues dans les céramiques qui avaient été étudiées, pour la période néolithique. De la même façon cette analyse a été appliquée pour définir l'influence de l'alimentation à partir des différents contextes alimentaires C3, C4 et ou marin (Copley 2005, a,b,c et e et Gregg & Slater 2010)

Ce travail nous permet d'apprécier autrement et de clarifier par rapport à ces questions les possibles origines des échantillons de ces lipides dans les échantillons de Louviers mais aussi d'apprécier comment ces différentes familles se structurent en fonction de leur relation avec les écosystèmes (Fig. 75 et 76).

Ainsi nous constatons que les valeurs moyennes des lipides contenues dans les échantillons des structures de Louviers seraient d'abord proches des animaux alimentés en plantes C3 et plus proches des lipides des graisses des ruminants, seulement trois échantillons pourraient être attribués à des lipides provenant de graisses des porcines les échantillons 221-26, 221-35 et 236-39 (fig 75).

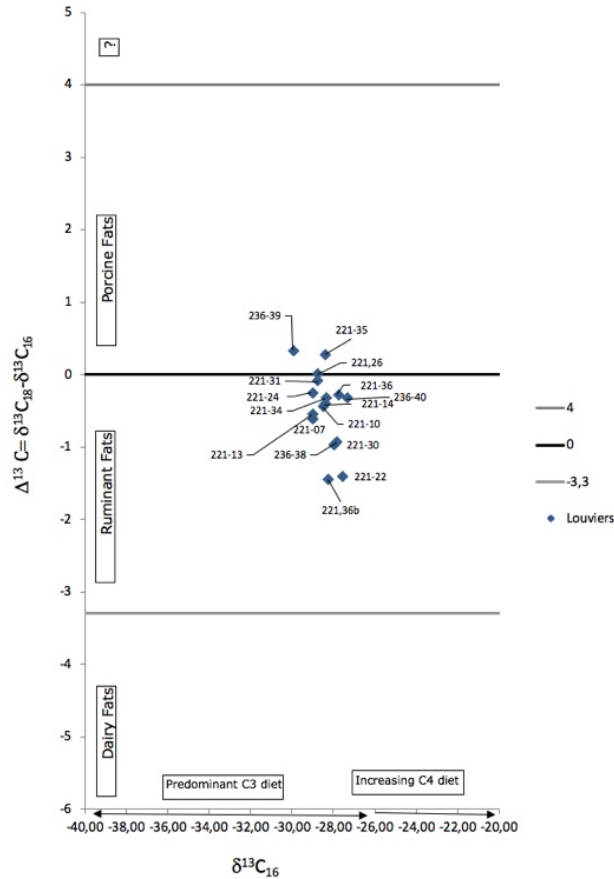


Fig n° 75 Rapport isotopiques  $\Delta^{13}C$  et  $\delta^{13}C$  C16 ‰ des échantillons des Louviers suivant la méthode proposée par Copley (2003, 2005 a et b et March 2013 et 2018)

Si nous intégrons les données moyennes par famille d'animaux provenant de notre base de données actuelle (583 échantillons) nous constatons tout d'abord que d'autres familles d'animaux que les porcins peuvent montrer de valeurs comparables à ceux-ci ainsi qu'aux ruminants. Au sein des grands mammifères les échantillons de Louviers qui on pouvait classer selon l'analyse précédente entre les graisses de ruminants sont proches des graisses des familles des Bovidae, Equidae et Ursidae, des familles des petits mammifères comme les Castoridae et Leporidae mais aussi de quelques familles de poissons et mollusques d'eau douce. Les échantillons qui pouvaient être classés au sein des porcines sont aussi proches de quelques poissons d'eaux douce et de familles d'oiseaux comme les Phasianidae et un peu plus éloignés des moyennes des familles des Suidae et Anatidae. Ainsi, cette analyse précise encore l'analyse préalable, les échantillons de Louviers pourraient être reliés à un environnement prédominant en C3 à deux familles de grands mammifères les Equidae et les Bovidae mais aussi à des familles habitant des contextes humides comme les castors et certaines familles de poissons d'eaux

douce. Nous notons aussi que les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  de l'acide C16 des louviers sont légèrement plus enrichies que ceux d'autres familles de mammifères comme les Leporidae et Mustelidae et moins enrichies que les Ursidae. De la même façon, le rapport entre C16 et C18 les séparent des moyennes des Anatidae, des Suidae et des Cervidae. Finalement nous constatons le forte éloignement des lipides des animaux marins (fig. 76).



Fig n° 76 Rapport isotopiques  $\Delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  C16 ‰ des échantillons des Louviers et des animaux de notre propre base de données complétés par des données bibliographiques suivant la méthode proposée par Copley (2003, 2005 a et b et Gregg, 2009 Gregg et Slatter 2010, March 2013 et 2018)

Suivant la logique sous-jacente à ce modèle, si nous analysons l'ensemble des données (278 échantillons) pour les familles d'animaux terrestres et oiseaux européens actuels qui pourraient être consommés sur le site en fonction des données fauniques sur les périodes étudiées (des restes de faune n'étant pas retrouvés sur le site, V. Dartois com.per.) nous confirmons que la distribution des échantillons de Louviers est plus proche de la famille des Bovidae et des Equidae pour l'ensemble des échantillons. De la même façon nous constatons que les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  des échantillons de Louviers sont plus enrichies en C18 que en C16 de même que les échantillons de la famille Bovidae tandis que la famille des Equidae la situation est inversée ce qui indiquerait que les échantillons de Louviers sont plus proches des bovidés que des équidés (Fig. 77). Les

valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  C16 sont proches aussi des familles des Anatidae et Cervidae mais les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  C18 sont clairement plus enrichies pour les Anatidae et plus pauvres pour les Cervidae par rapport aux échantillons des louviers .

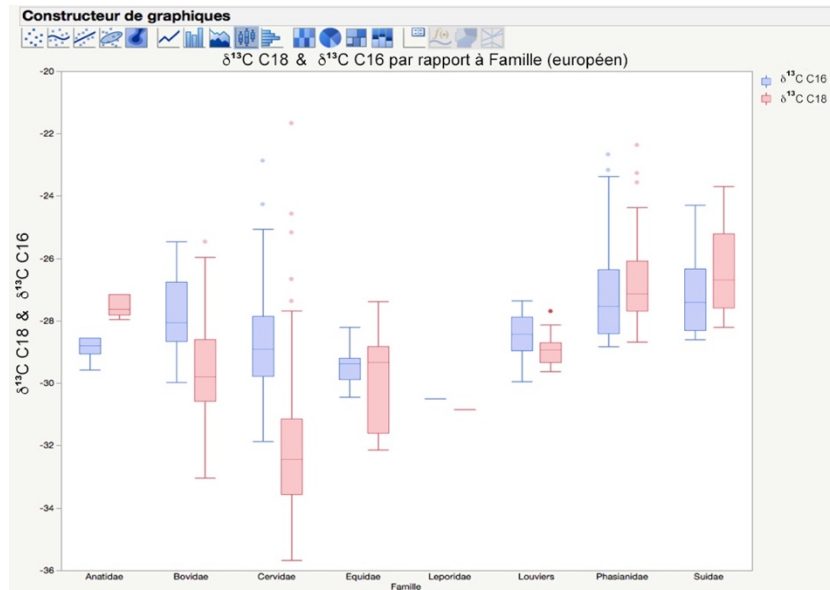


Fig n° 77 Valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  C16‰ et  $\delta^{13}\text{C}$  C18‰ des échantillons des Louviers et des animaux européens de notre propre base de données complétés par des données bibliographiques.

L'analyse bi-variée effectuée au niveau spécifique sous la basse des données d'animaux européens montre des résultats différents suite à la distribution des lipides par espèce. Toute d'abord on constate la superposition partielle des échantillons des sédiments des foyers de louviers avec de lipides de chevaux (*Equus caballus*), moutons (*Ovis aries*), bœufs (*Bos taurus*), sangliers (*Sus scrofa*) et des cerfs (*Cervus elaphus*) et même des poulets (*Gallus gallus*) Fig. 78.

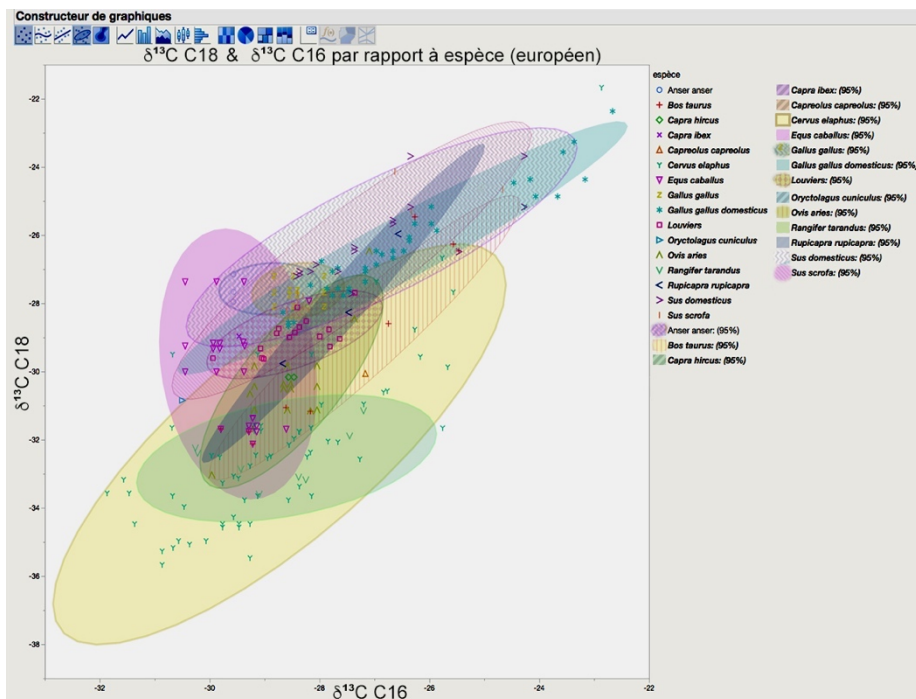


Fig n° 78 Analyse bi-variée des Valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  C16‰ et  $\delta^{13}\text{C}$  C18‰ des échantillons des Louviers et des Espèces d'animaux européens de notre propre base de données complétés par des données bibliographiques (ellipses à intervalle de confiance de 95 %).

Comme nous les constatons (Fig. 79) la distribution par espèce confirme le modèle d'enrichissement suivant les valeurs croissantes du  $\delta^{13}\text{C}$  de C18 dans lesquelles les cervidés sont la famille la moins enrichie et situe Louviers entre les bovidés et les groupes d'oiseaux étant le groupe le plus enrichie celui des animaux omnivores de la famille des suidés. De la même façon nous constatons que au sein de ces derniers groupes les animaux domestiques sont plus éloignés et enrichis que les animaux sauvages des lipides de nos échantillons. Ceci nous rappelle les différences des valeurs isotopiques des tissus adipeux des animaux en fonction de leur alimentation au-delà des écosystèmes habités et suite à leur anthropisation. Des études que nous pourrions mettre en pratique à l'avenir dans notre convention pour mieux élucider ces différences pour la période concernée impliquent l'analyse des restes fauniques de la période de différentes espèces d'animaux pour ainsi établir une charte plus précise sur leurs éventuelles différences avec les animaux actuels et même déterminer des possibles changements dans l'alimentation des espèces exploitées via le processus de domestication qui caractérisent cette période.

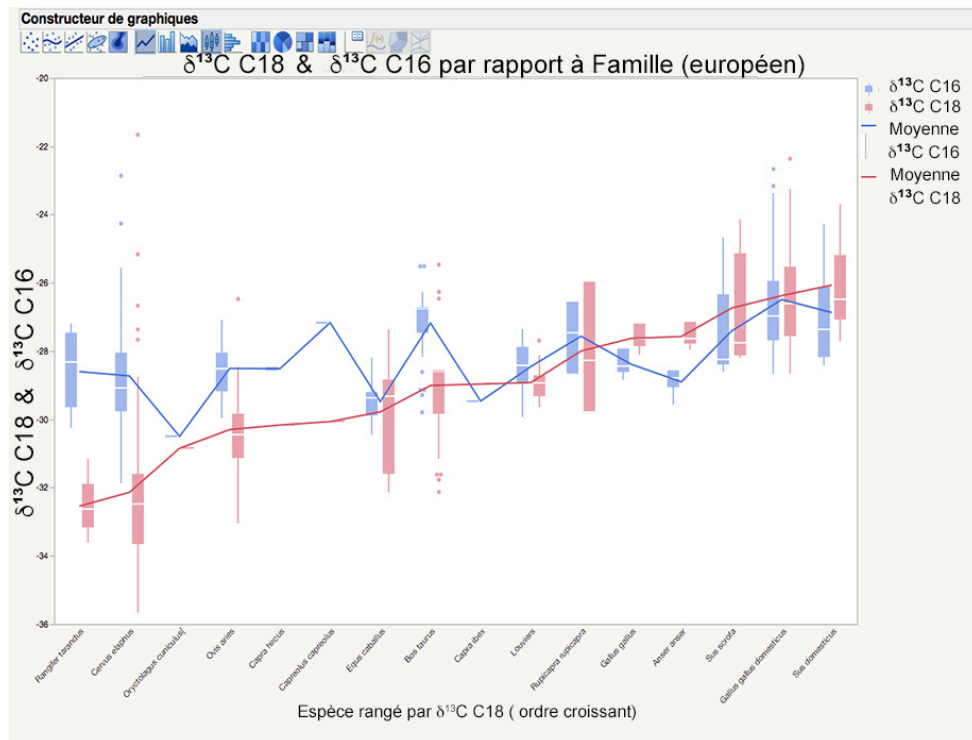


Fig. n° 79 Valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  C16‰ et  $\delta^{13}\text{C}$  C18‰ des échantillons des Louviers et des espèces des animaux européens de notre propre base de données complétés par des données bibliographiques

Pour remarquer aussi les différences possibles avec des éventuels changements alimentaires dans les populations des animaux vivants actuels en fonction de leur écosystème, nous pouvons faire appel à des valeurs provenant de quatre régions écologiques différentes de l'Euro-Asie, comme les îles anglo-saxonnes, la région alpine de l'Europe centrale, la région du Kazakhstan ou du moyen orient, où ces groupes de grands mammifères ont été analysés au préalable.

Ainsi, si nous comparons ces valeurs avec des animaux des îles anglo-saxonnes nous constatons que les valeurs de Louviers sont légèrement plus enrichies en C18 que les cerfs et les bœuf et les moutons et en C16 que les chevaux. De la même façon les échantillons de Louviers sont plus appauvris en C18 que les oiseaux, et en C16 et C18 que les porcs et les poissons. Ainsi, seulement trois échantillons coïncident avec les valeurs des animaux actuels, une avec les valeurs les plus enrichis en C18 des cerfs, une deuxième avec les plus appauvris en C18 des chevaux, et un troisième avec ceux des



poulets. Tout le reste des échantillons se situant entre ces différentes espèces ainsi que les moutons mais très éloignés des porcs et des poissons ainsi que des produits laitiers (fig. 80)

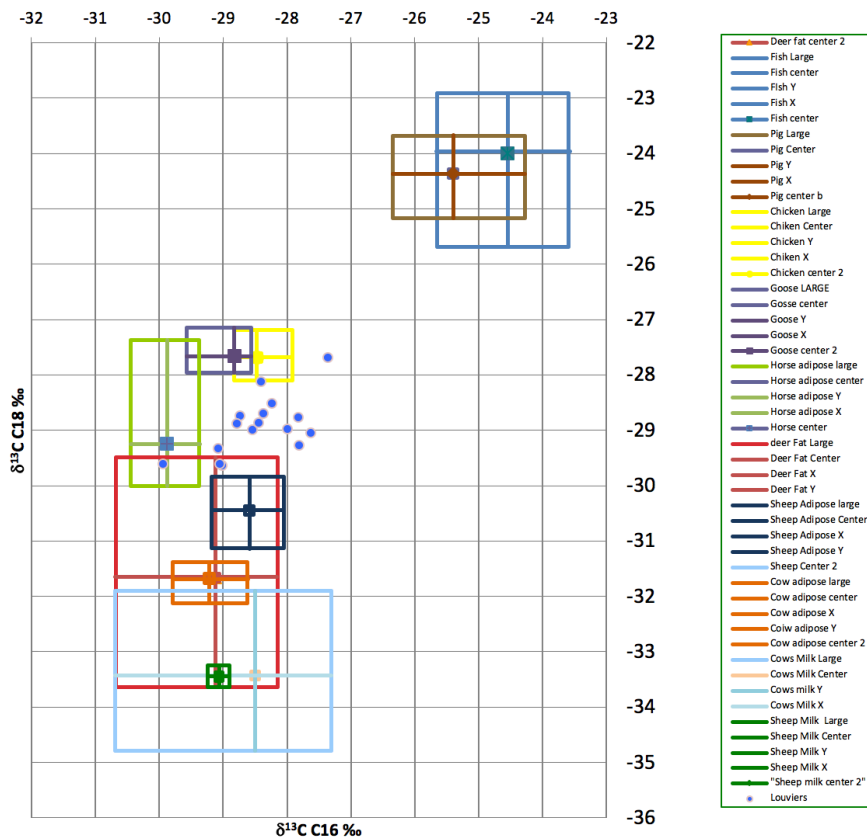


Fig. n° 80 Valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C C16}\text{‰}$  et  $\delta^{13}\text{C C18}\text{‰}$  des échantillons des Louviers et des animaux actuelles des UK selon Evershed (2008) avec correction atmosphérique.

L'analyse comparative avec les espèces étudiées de la région alpine centrale d'Europe (Spangeberg et al 2006 et 2010, Carrer et al 2016) (Fig. 81), permet d'expliquer la proximité de certaines des valeurs de nos échantillons avec les bovidés. Ainsi nous notons que suivant les données de Spangerberg pour cette région les échantillons de Louviers sont contenus dans l'ellipse de confiance établi pour les veaux et les agneaux et pour la partie la plus enrichie des plantes C3 sélectionnés par Spangerberg. Deux échantillons enrichis en C18 rentrent dans l'ellipse des porcs. Un autre plus appauvri dans l'ellipse des bœufs. Tous les échantillons sont éloignés des poissons d'eaux douces et des cerfs et des produits laitiers qui se rapprochent que très partiellement des deux nos échantillons tout en se superposant aussi avec le cercle des agneaux et des veaux. Nous constatons aussi la superposition des données des échantillons individuels provenant du travail de Carrer, avec le contenu adipeux de *Capreolus capreolus* et du *Rupicapra rupicapra* et même des restes de carcasse de *Marmotta marmotta*.

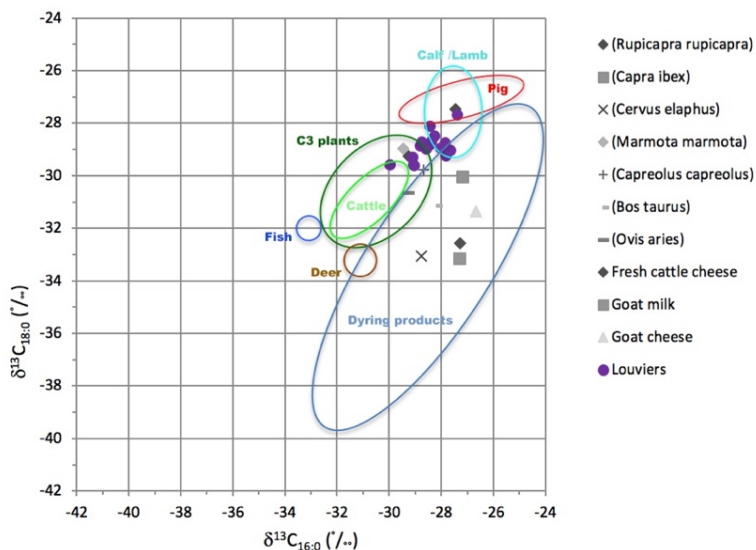


Fig n° 81 Valeurs isotopiques  $\delta^{13}C$  C16‰ et  $\delta^{13}C$  C18‰ des échantillons des Louviers et des animaux actuelles de la région du Kazakhstan selon Spangerberg et al. (2006 et 2010) et Carrer et al. (2016) avec correction atmosphérique

Pour continuer avec cette analyse comparative en fonction des écosystèmes comparer nous échantillons avec des espèces vivants dans des environnements plus éloignés comme par exemple avec les valeurs obtenues pour la région de Kazakhstan par Outram (Outram et al 2009). Cette analyse montre une superposition de la plupart des échantillons de Louviers avec des valeurs des équidés appauvries en C18 et seulement trois échantillons qui sortent de l'ellipse a 95% , dont deux un peu plus enrichies en C18 et situés entre les équidés et les ruminants et un plus appauvri en C16 et C18 situé entre les équidés et les poissons d'eau douce (Fig. 82).

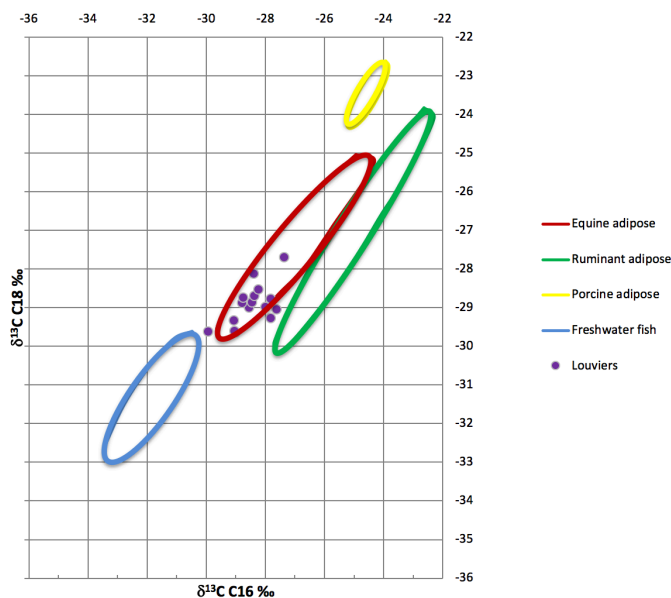


Fig. n° 82 Valeurs isotopiques  $\delta^{13}C$  C16‰ et  $\delta^{13}C$  C18‰ des échantillons des Louviers et des animaux actuelles de la région du Kazakhstan selon Outram et al. (2009) avec correction atmosphérique

Finalement si nous les comparons avec les valeurs de la faune étudiée pour la région du moyen orient (Gregg et Slater 2010) nous constatons que les valeurs de Louviers se superposent partiellement avec celles des Suidés sauvages *Sus scrofa* que dans cette région ont des valeurs plus appauvries en C16 et C18 que les études effectuées sur les suidés domestiques européens *Sus domesticus* et que nous avons présenté auparavant.



(Fig. 83) Ainsi, si les lipides des louviers proviennent des animaux reliés à cette famille ils seraient plutôt liés à des animaux sauvages et qui même habitant un milieu caractérisé par des plantes C3 auraient un régime plus appauvri que celui des animaux domestiques qui varient leur composition lipidique aujourd'hui en fonction des régions. Cela peut être aussi sans doute liée au type d'alimentation des animaux domestiques sans doute plus enrichis que celle des valeurs naturelles. Par rapport aux suidés domestiques nous constatons que les échantillons de Louviers sont plus proches des échantillons européens continentaux actuels des porc domestiques des alpes que de ceux des îles britanniques.

Finalement on note grâce à cette comparaison effectuée avec nos données expérimentales de cuisson des animaux que les valeurs des animaux cuits, bœufs, chevaux et même porcs se rapprochent plus des valeurs des échantillons de Louviers que les lipides dans leur état naturel.

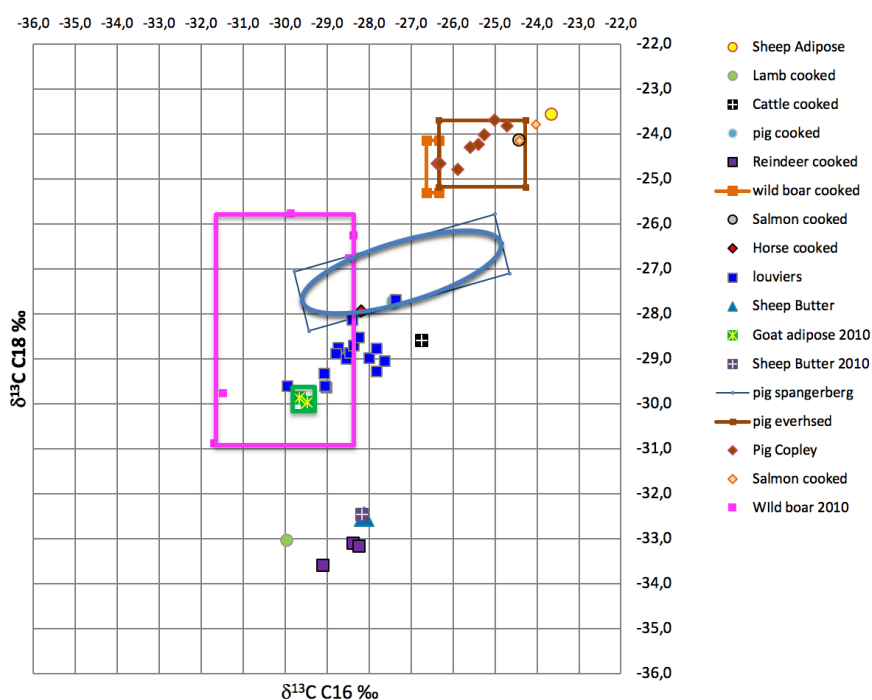


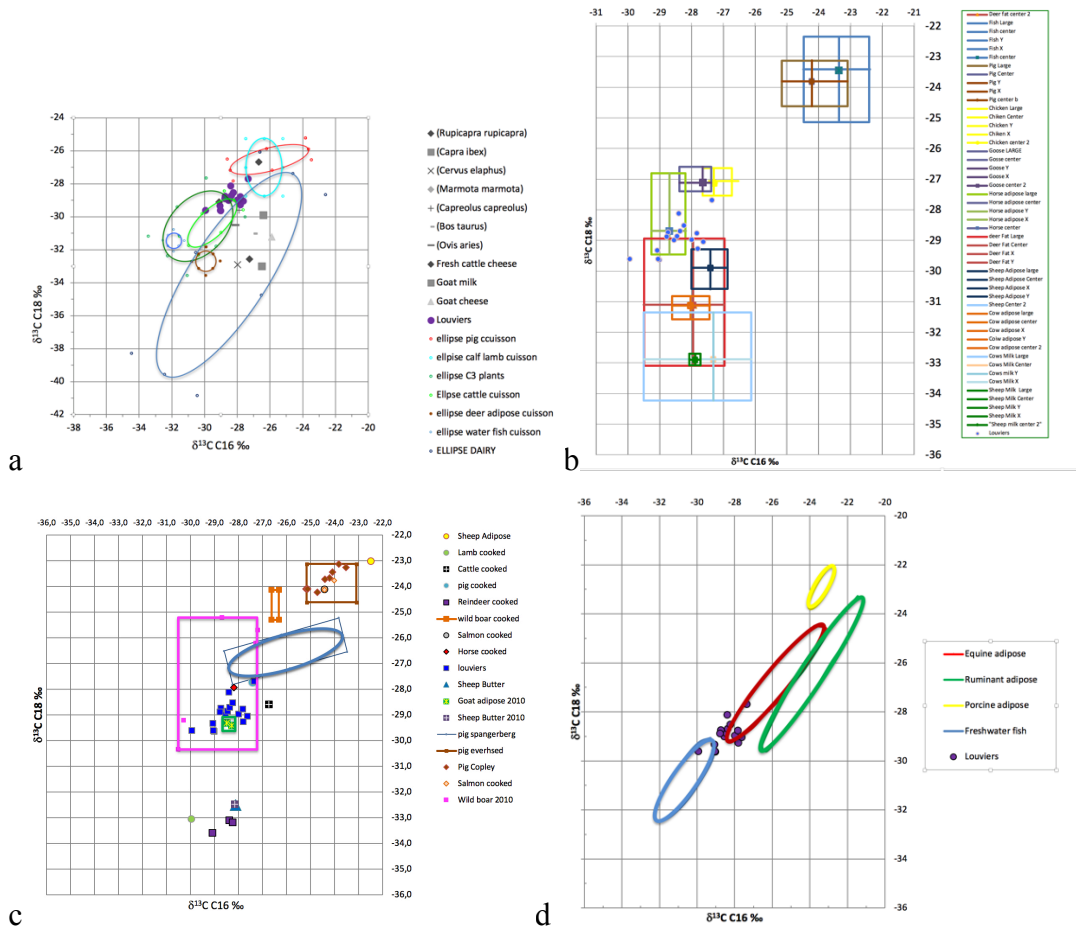
Fig. n° 83 Valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C C16 ‰}$  et  $\delta^{13}\text{C C18 ‰}$  des échantillons des Louviers et des animaux actuelles de la région de moyen orient selon Gregg et Slater (2010) avec correction atmosphérique comparées avec des Suidés de la région européenne présentés auparavant et des viandes cuites des animaux en France ou Europe ( pour le renne) de différents animaux effectuées en laboratoire

Sachant que nous nous confrontons à des sédiments qui proviennent des structures de combustion contenant de silex chauffées à des températures élevées et que même les données de chimie organique indiquent qu'ils sont souffert des transformations sous l'effet de la chaleur à faibles et hautes températures nous pouvons envisager que les signatures isotopiques des acides gras composant principaux des tissus adipeux aient été modifiées dans leurs valeurs isotopiques suite au contact avec ces roches chauffées. En attendant les analyses sur les restes adhérents aux silex eux-mêmes qui pourront venir compléter ces données dans le cadre d'une prolongation de cette convention au-delà des temps pandémiques, nous pouvons appliquer aux valeurs naturelles des lipides animaux des facteurs d'enrichissement isotopiques constatés expérimentalement pour les graisses d'origines animales soumises au processus de cuisson.

Les données expérimentales obtenues par des expérimentation de cuisson indirecte sur huit espèces de mammifères, *Bos taurus*, *Sus scrofa*, *Sus domesticus*, *Equus*

*caballus, Cervus elpahus, Ovis aries, Lama glama et Rangifer tarandus*, et deux poissons *Salmo salar* et *Sarda sarda* ont montré des enrichissements moyennes pour C16 ( 1,18‰ et C18 (0, 55 ‰) que nous pouvons appliquer comme des facteurs de correction pour comparer nos échantillons avec les valeurs naturelles des espèces actuelles qui s'ajoutent aux facteurs d'enrichissement isotopiques .

Une fois ces facteurs de correction correspondant au mode de cuisson indirecte sur roches appliqués nous constatons que les échantillons de louviers sont plus proches des valeurs actuelles des espèces actuelles que lors des analyses précédentes. Ainsi ils coïncideraient avec cette correction aux chevaux plus appauvris ou au cerfs plus enrichis des îles britanniques. Elles seraient situées entre les plus faibles valeurs des équidés et le plus riches valeurs de poissons d'eaux douces de la région du Kazakhstan, aux bovidés de la région alpine ou aux sangliers de la région du moyen orient. Dans ces trois cas les échantillons seraient éloignés des valeurs des suidés actuels. Seules les valeurs des échantillons provenant du moyen orient montrent une coïncidence plus forte avec les Suidés sauvages vue qu'ils étaient les valeurs les plus appauvries. En comparant les valeurs de Louviers avec les données de Copley (2003) avec les mêmes facteurs de correction nous constatons sa proximité avec les échantillons analysés provenant des ruminants des îles britanniques nourris avec des plantes C3 (Fig. 84).



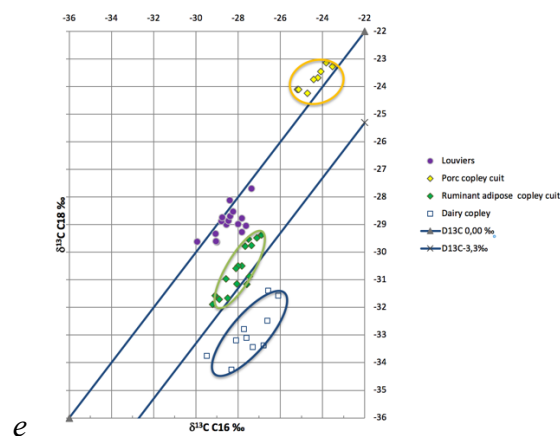


Fig. n° 84 Valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  C16 ‰ et  $\delta^{13}\text{C}$  C18 ‰ des échantillons des Louviers et des animaux actuelles de la région de moyen orient selon Spangerberg et al. (2006 et 2010) et Carrer et al. (2016) (a) Evershed (2008) (b) Outram 2009 (d) Gregg et Slater (2010) (c) Copley 2003 (e) et nos propres données expérimentales (c) avec correction atmosphérique et des processus de cuisson indirecte à la pierre comparées avec des viandes cuites des animaux en France ou Europe ( pour le renne) de différents animaux effectuées en laboratoire

Cette analyse comparative nous montre bien la complexité existante dans le cadre des analyses isotopiques entre les différents aspects reliés à l'anthropisation tant lors des activités reliées à l'emploi de l'énergie thermique et son application que celles reliées aux relations homme et milieux tout en nous laissant entrevoir les possibles interprétations des signatures chimiques des acides gras courts que viennent compléter les premières données obtenues sur les alcanes et les acides gras longs concernant le domaine végétale.

Si nous comparons ces données analytiques aux données sur l'exploitation animale provenant de l'analyse des restes fauniques du site néolithique moyen de Louviers « La Vilette » par A. Tresset (Giligny et al. 2005) nous constatons que les espèces possiblement reliées à l'utilisation de ces structures, inférées à partir des analyses chimiques à l'aveugle, sont assez proches des résultats obtenus pour ce site situé dans la région humide de la vallée proche au site de Louviers. Ainsi, pour le site de La vilette les espèces les plus consommées ont été le Bœuf, le Cerf et le Porc suivi des caprines non identifiés. On constate en plus la présence de deux espèces de bovidés *Bos taurus* et *Bos primigenius*, et deux espèces de suidés *Sus domesticus* et *Sus scrofa* ainsi que deux espèces de cerf *Cervus elaphus* et *Capreolus capreolus*. Les restes de *Capra hircus* et *Ovis aries* étant moins représentés ( Fig 85) .

Taxons	NR	% NR	NMif	% NMif	Pds (g)	% Pds
Boeuf <i>Bos taurus</i>	2733	74,35	68	48,23	131600	74,68
Porc <i>Sus scrofa domesticus</i>	285	7,75	21	14,89	4440	2,52
Mouton <i>Ovis aries</i>	6					
Chèvre <i>Capra hircus</i>	10	4,16	13	9,22	1640	0,93
Caprinés ind. <i>Caprini</i>	137					
Chien <i>Canis familiaris</i>	40	1,09	5	3,55	380	0,22
Cerf <i>Cervus elaphus</i>	319	8,68	18	12,77	15270	8,67
Aurochs <i>Bos primigenius</i>	89	2,42	4	2,84	21110	11,98
Sanglier <i>Sus scrofa scrofa</i>	38	1,03	6	4,26	1500	0,85
Chevreuil <i>Capreolus capreolus</i>	11	0,30	2	1,42	270	0,15
Castor <i>Castor fiber</i>	3	0,08	1	0,71		
Blaireau <i>Meles meles</i>	2	0,05	1	0,71		
Loup <i>Canis lupus</i>	2	0,05	1	0,71		
Ours <i>Ursus arctos</i>	1	0,03	1	0,71		
<b>Total</b>	<b>3676</b>		<b>141</b>		<b>176210</b>	

Tab. 43 - Liste faunique quantifiée de l'assemblage chasséen septentrional de Louviers.

Fig. n° 85 Liste faunique quantifiée de l'assemblage chasséen septentrional de Louviers La vilette ( Giligny et al 2005)

Lors de ce travail H. Bocherens, D. Billou et A. Tresset ont effectué une analyse isotopique « bulk » (EA-IRMS) du collagène des restes osseux d'herbivores et omnivores retrouvées sur le site. Bien que ces valeurs obtenues lors de ce travail ne soient strictement comparables, vu que les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  « bulk » provenant du collagène osseux sont généralement plus enrichies que les valeurs isotopiques obtenues par GC-C-IRMS des acides gras, ils peuvent contribuer à la compréhension du cycle du carbone au sein du paléo environnement pour les espèces étudiées. De la même façon elles permettent d'analyser l'alimentation tant animale qu'humaine de ce site au sein de la chaîne trophique. De plus, cela nous permet de mieux clarifier dans ce rapport l'importance de pouvoir effectuer des analyses GC-C-IRMS sur les vestiges osseux de façon à affiner nos interprétations des résultats obtenues pour chaque site en particulier.

Les résultats de cette étude préalable ont permis de déterminer que les signatures isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  des espèces d'herbivores analysées (Aurochs, Bœuf, Cerf, Cheval, Chevreuil, Mouton) sont comprises entre -25‰ à -21‰ ce qui représente un écart de 4 ‰ entre les valeurs minimales et maximales enregistrées pour ces espèces (Giligny et al. 2005 fig. 229) (fig. 86). Les écarts observés dans les valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  à partir de l'étude des exemplaires de ces mêmes espèces actuelles obtenue par GC-C-IRMS est nettement supérieur vu la différence des techniques employées et les différentes valeurs que nous pouvons obtenir sur les lipides du tissu adipeux et sur le collagène osseux. Cependant ces valeurs nous indiquent des différences entre l'enrichissement des familles d'animaux et des espèces analysées qui peuvent être utiles pour répondre aux questions d'interprétation que nous avons posé préalablement sur la relation entre les valeurs isotopiques des espèces et le paléo-environnement local .

Pour les études archéozoologiques la variation de gamme de valeurs isotopiques en  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$ , reflète l'alimentation des différentes espèces animales au sein de la chaîne trophique. Ces valeurs permettent d'interpréter le type d'alimentation végétale ou carnée et ses proportions ainsi que leur environnement d'origine suivant les cycles isotopiques de ces deux éléments au sein de la chaîne trophique et des cycles de formation naturels. Dans ce sens, les valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  les plus basses ( appauvries) sont interprétées comme une source d'alimentation en milieu forestier fermé tandis qu'une alimentation basée sur des plantes provenant d'un milieu plus ouvert, tel que la prairie, présentent des valeurs plus élevées (enrichies).

Pour le site de Louviers « La Villette » les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  plus basses sont reliées aux espèces sauvages : Aurochs, Chevaux (considéré comme sauvage pour ce contexte) et Chevreuils. Ceci reflète une alimentation d'origine forestière et fermée pour ces espèces, tandis que les Bœufs et les Moutons considérés comme des espèces domestiques présentent des valeurs plus enrichies qui reflètent une alimentation d'origine non forestière, en milieu ouvert ( Giligny et al 2005) (fig. 86 et 87).

En concordance avec la variabilité de l'alimentation du cerf en fonction de son alimentation et son contexte adaptatif constaté dans l'étendue des valeurs isotopiques de notre base de données sur les valeurs isotopiques des acides gras, nous pouvons observer que dans ce site le Cerf présente des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  plus enrichies que les autres espèces sauvages ce qui indiquerait selon l'interprétation des valeurs isotopiques qu'une part importante de son alimentation provenait d'un milieu ouvert. Le cas inverse au sein d'une même variabilité adaptative qui pourrait être évoquée pour le Cheval sauvage qui présente ici une alimentation reliée plutôt à des milieux plus fermés que ceux occupés par le Cerf et les animaux domestiques qui présentent donc des valeurs plus enrichies.

Ainsi nous constatons que les cerfs de Louviers la Vilette appartiendraient aux groupes de valeurs plus enrichies des cerfs de notre base de données (*Cervus elaphus* et *Capreolus capreolus*) (fig. 88) qui se superposent partiellement aussi avec les valeurs des Bovidés comme les Bœufs (*Bos taurus*), mais aussi que leur enrichissement par rapport aux chevaux est ainsi localement inversé dans cette période en relation aux études effectuées dans les îles britanniques (fig. 80 et 84). C'est le même cas pour les bœufs par rapport aux chevaux. Ce qui est encore plus intéressant c'est que la proximité des valeurs isotopiques entre Bœufs et Cerfs sont aussi similaires que celles observées dans ces îles indépendamment de leur inversion par rapport au Cheval. Ceci n'était pas le cas dans les zones alpines où les Cerfs sont beaucoup plus appauvris que les Bœufs au sein de notre base de données (Fig 81 et 84).

Donc, si nous acceptons l'hypothèse que les habitudes alimentaires de ces animaux est représentative des animaux de la période et non seulement une circonstance particulière pour Louviers La Vilette ; nous pouvons écarter l'hypothèse des chevaux comme étant à l'origine de lipides retrouvés dans le site de Louviers et pencher plutôt pour des restes de Bovidés où de Cervidés ce qui serait cohérent aussi avec la faible représentativité du cheval au sein du spectre faunique observé à Louviers la Vilette.

En ce qui concerne les Suidés tant le Cochon domestique (Porc) que le Sanglier ont des signatures isotopiques en carbone  $\delta^{13}\text{C}$  du collagène osseux sensiblement plus élevées que celles des herbivores du site, mais en plus, ils seraient toutes les deux reliées aux milieux ouverts (Fig. 86 et 87). D'ailleurs l'alimentation du cochon semblerait plus enrichie en protéines que celles des sangliers et légèrement différente que celle du cochon par ces valeurs en carbone provenant des espèces végétales plus enrichies que celles consommées par les sangliers, mais tous les deux ayant une alimentation en milieu ouvert (Fig. 86).

Il y a ici un point important, puisque dans le cortège faunique analysé pour Louviers La Vilette même si ces valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  sont moins enrichies pour les Sangliers que pour les Porcs. Ces différences d'enrichissement entre les viandes de Porc domestique et de Sanglier ont aussi été constatées dans notre travail expérimental mais dans le sens inverse vu que les valeurs de échantillons de viande provenant de Porc de France actuelle sont plus proches du site de Louviers et que les échantillons de Sanglier actuels sont plus enrichis et proches des Porcs des îles britanniques (différence d'alimentation entre cette espèce sauvage dans le temps ?) (Fig. 83 et 84). Ces différences ne rapprocheraient pas les Porcs de Louviers des Bovidés ou Cervidés comme on pouvait l'observer dans les données provenant des Suidés du moyen orient (Fig. 83 et 84 ) et ou de la région Alpine (Fig. 82 et 84) où cette famille était plus rapprochée des Bovidés que dans la région des îles britanniques vu l'enrichissement des Bovidés et l'appauvrissement de Suidés de cette région par rapport aux précédents. Ainsi, vu que dans le cortège faunique locale les Suidés ont des signatures toujours plus enrichies que les bovidés et les cervidés cela nous permet tout d'abord d'écarter l'hypothèse de la présence de restes de viande de porc domestique alimentés comme ceux des îles britanniques des échantillons de Louviers.

Seulement un échantillon de sanglier du site de Louviers la villette montre une superposition avec les valeurs des Bœuf (Fig. 86 et 87). Ainsi nous pourrions aussi écarter la présence des graisses de Sanglier au sein de nos échantillons. Cependant même si la moyenne des valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  du collagène des sangliers locaux montre un enrichissement supérieur à celui des bœufs ou des cervidés la possibilité de la présence des sangliers présentent un signature isotopique proche des certains échantillons des bovidés reste possible pour les échantillons les plus enrichis du site de Louviers.

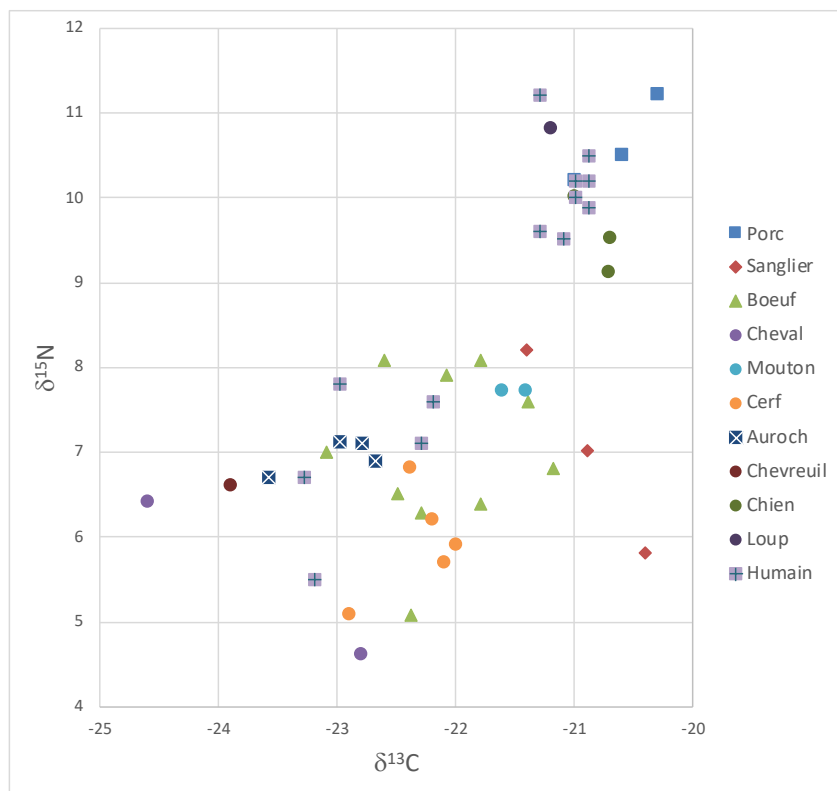


Fig. n° 86 Valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  des différentes espèces animales identifiées dans l'assemblage chasséen septentrional de Louviers La villette ( Giligny et al 2005 avec modifications)



Fig. n° 87 Graphes en boites des valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  ranges par ordre croissant des différentes espèces animales identifiées dans l'assemblage chasséen septentrional de Louviers La Villette (source des données Giligny et al 2005)

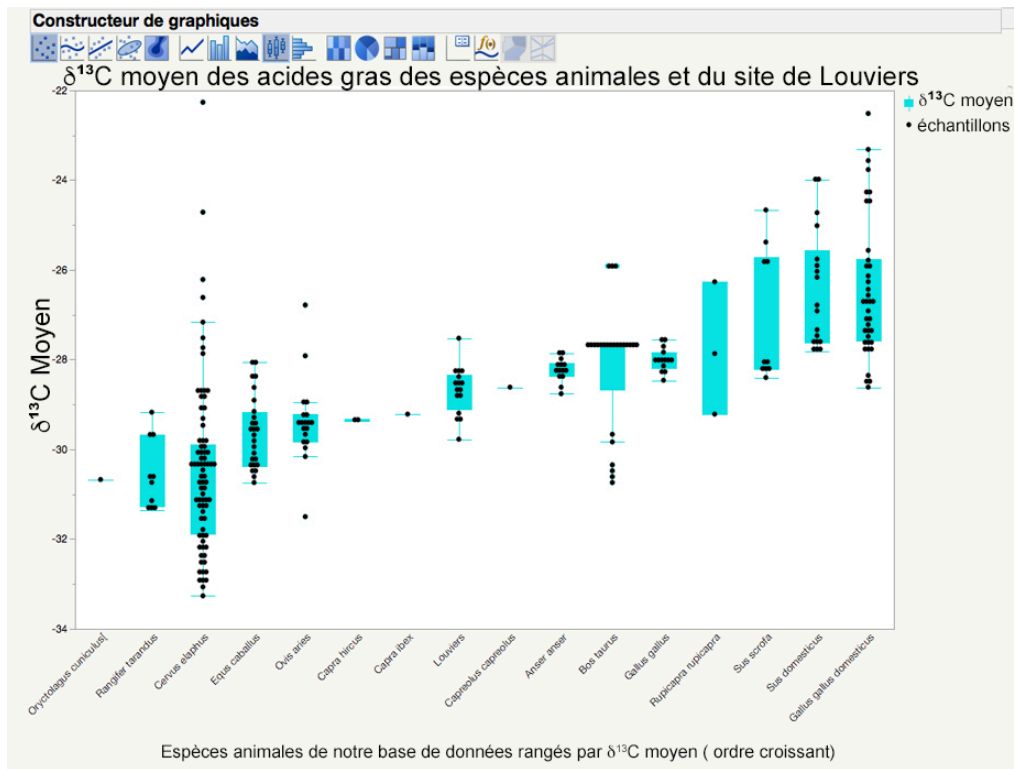


Fig. 88 Graphe en boîtes des valeurs isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  moyen (moyenne  $\delta^{13}\text{C}$  C16 et  $\delta^{13}\text{C}$  C18) des animaux de notre base de données et des échantillons archéologiques du site de Louviers rangés par ordre croissant des différentes espèces animales

Ainsi finalement nous pouvons conclure à partir de l'analyse isotopique que l'origine des graisses animales retrouvées sur les structures de combustion du site de Louviers pourraient appartenir en tenant compte de leur apport pondéral et des valeurs isotopiques principalement à des bovidés (plutôt *Bos taurus*) ou des Cervidés (échantillons légèrement plus appauvris) alimentées dans des zones ouvertes plutôt qu'à des suidés et ces résultats viendraient rapprocher le site de Louviers du site de Louviers La Villete. Seules les échantillons les plus enrichis provenant des encaissements des structures contiendraient des traces des Suidés qui pourraient être reliées plutôt à des sangliers que à des porcs domestiques .

#### 4. Conclusions et perspectives

Le manque de préservation des molécules organiques polaires correspondantes aux stérols et triterpènes caractérisés par la présence de leur fonction (OH) ainsi que des molécules liées à leur dégradation, à mis partiellement en difficulté l'interprétation des des résultats de l'analyse strictement moléculaire des échantillons que nous avons analysé. Nous avons donc aller plus loin que ce qui avait été établi dans le cadre de la convention initiale de façon à pallier cette difficulté par une approximation isotopique exploratoire des familles des alcanes et des acides gras. Ce travail est tout à fait innovant pour les structures de combustion de cette période ce qui a sensiblement prolongé notre travail tant d'un point de vue pratique qu'interprétatif des résultats.

Cette première approximation exploratoire chimio-isotopique à l'étude des processus de formation des matières organiques des structures de combustion du site de Louviers met en relief plusieurs aspects. D'une part la complexité et la quantité de travail nécessaire pour ce genre d'analyse reliée aux processus de formation des signatures chimiques et isotopiques en relation avec les différents paléo-environnements et activités

anthropiques. D'autre part l'analyse isotopiques de molécules jamais explorées auparavant pour ce type de cas comme les alcanes longues et les acides longs montre l'existence des mélanges mes matières organiques végétales et animales mais aussi leurs différences quant à leur processus de formation.

En même temps ce travail dévoile une fois de plus la quantité d'information que nous pouvons recueillir à partir de cette approche, tant sur les processus de formation de ces structures que sur leur mode de fonctionnement et leurs possibles fonctionnalités. En plus cette approche ouvre des nouvelles fenêtres sur la compréhension de la relation homme et milieux que nous pouvons obtenir à partir de cette approximation et qui nous permettent d'approcher les processus tant anthropiques que naturels reliées à l'emploi de l'énergie thermique sur ces structures, caractérisées par l'utilisation de la chaleur via le chauffage indirect des roches.

Grâce à ce travail nous avons pu constater la présence des matières organiques provenant des contextes végétal et animal d'un milieu caractérisé par des plantes C3 présentes dans ces deux structures et dans les différentes couches étudiées. Nous avons pu constater leurs processus de dégradation et transformation dues aux pratiques anthropiques liées à l'emploi de l'énergie thermique comme la thermolateration de la matière organique provenant des éléments végétaux et animaux suite aux processus de chauffe et de cuisson indirecte des viandes des grand mammifères comme les Bovidés et les Cervidés et la possible consommation des porcs domestiques pour les échantillons le plus enrichies. Les données de dégradation thermique des alcanes et des acides gras, détectées par les analyses moléculaires et isotopiques, vont dans ce sens indiquant des températures plutôt faibles pour l'ensemble des échantillons et des dégradations liées à la cuisson indirecte de roches qui étant chauffées à hautes températures ont provoquées des altérations liées à ce mode de cuisson sur des éléments d'origine animale et végétale.

Vu l'absence des restes osseux pour Louviers d'autres animaux pourraient rentrer dans la liste des possibles origines de lipides d'origine animale. Ainsi au-delà des *Bos taurus* et *Cervus elaphus* ou *Capreolus capreolus* nous pouvons envisager la présence de certains bovidés *Ovis aries* et bovidés caprines *Capra hircus* ou des oiseaux comme les coqs (*Gallus gallus*) ou les oies (*Anser anser*) et même les castors (*Castor fiber*) dont nous avons trouvé que ces lipides étaient proches des valeurs observés pour les échantillons analysés. Cependant l'apport pondérale et massique lors de leur consommation ainsi que les données régionales de consommation nous font pencher pour l'hypothèse que les lipides retrouvés proviennent essentiellement de ces deux grandes familles de mammifères accompagnés par des restes de Suidés.

De la même façon, nous avons pu détecter les traces de certains bois employés comme combustible (données anthracologiques et isotopiques) comme les Fagacées et même la possible utilisation de ces structures pour le grillage a faibles températures des fruits secs comme les noisettes provenant des plantes comestibles de la famille des Betulaceae. Mais encore la présences de graisses cuticulaires provenant des graminées Poaceae, et arbres ou arbustes Sapindaceae et même de certaines familles des plantes aquatiques comme les Araceae (Lemnoideae) reflètent le milieu végétale environnant et sa possible exploitation, en reliant les activités des habitants du site avec des milieux ouverts et/ou humides que vient se joindre aux données obtenues par d'autres proxys sur le même site et même des données provenant des sites proches chronologiquement et géographiquement comme Louviers la Villete. Même si ce dernier site se trouve plutôt en fond de vallée et en contexte humide nos données pourraient impliquer une exploitation de ce milieu pour cette période et la relation entre ces structures et autres implantations humaines en fond de vallée.



La multiplication des analyses effectuée lors de cette première approche exploratoire a permis de conclure à une certaine homogénéité de l'ensemble des échantillons au sein des spectres larges des plantes et des animaux qui coïncide avec d'autres analyses préalables effectuées sur des matières organiques provenant des structures de combustion (March 2013, March et al 2017 et March et al 2019). Mais au sein de cette homogénéité anthropique par rapport aux matières organiques naturels nous pouvons cependant constater des différences marquées entre les deux structures analysées et même au sein des différentes couches étudiées.

Ainsi, nous constatons des différences des contenues organiques entre la structure 221 et 236 autant pour le contenu des alcanes que pour celui des acides gras. Ces différences résident dans leur processus de dégradation thermique relatif à chaque couche analysée, mais aussi dans leur composition chimique et isotopique étant, les alcanes de la structure 236 plus enrichis pour le sédiment en contact que le sédiment en contact de la structure 221 (fig. 35,38 et 44) et légèrement plus appauvris pour les acides gras courts (Fig. 68) et clairement plus appauvris pour les acides gras longs de cette structure (fig. 70). Cette différence quant aux acides gras longs qui indique une origine différente pour les produits végétaux reflétés dans les acides longs et les alcanes longs de la couche en contact avec des silex au sein de la même structure dont nous ne pouvons pas encore estimer la nature précise suite au faible nombre d'études sur les acides gras longs existants, mais qui pourrait indiquer un origine strictement végétale pour l'échantillon plus appauvri en acides gras courts de la couche de contact de la structure 236 donnant ainsi lieu à un mélange de produits d'origine végétale et animale chauffés en contact avec les silex au sein de la structure 236.

En même temps les sédiments encaissants donnent des résultats inverses dans les deux structures étant plus enrichis pour les acides gras courts (Fig. 68) et plus appauvris pour les alcanes que les autres sédiments (Fig. 35,38 et 44). Ceci pourrait indiquer un milieu plus ouvert localement contenant des plantes C3 plus enrichies que les feuilles des plantes C3 des milieux fermés ou des restes des fruits secs pour les acides gras longs de deux de trois échantillons provenant de l'encaissant la structure 221 et donc reliés à une contamination du sédiment encaissant provenant des activités anthropiques vu le faible enrichissement des cires cuticulaires d'origine naturelle dans ce couche sédimentaire. Ainsi nous constatons aussi un mélange des produits végétaux et animaux également dans cette structure.

De la même façon nous avons pu confirmer que les différentes molécules n'ont pas nécessairement les mêmes origines et qu'il est possible de les différencier au sein des mélanges produites par rapport à leur origine animale ou végétale, mais aussi au sein de ces deux univers de référence possible et de déterminer leurs possibles processus de transformation suite aux actions anthropiques sur les composants naturels intervenant dans les activités réalisées.

Quant aux possibles sources d'origine animale il est évident que les deux structures ont été réutilisées ou exposés à la consommation simultanée des divers animaux : Bovidés (*Bos taurus*) Cervidés (*Cervus elaphus* ou *Capreolus capreolus*) et Suidés (*Sus scrofa*) vu les différences d'enrichissements des acides gras courts pour les échantillons provenant des sédiments de contact et de sédiments encaissants et des cendres. La présence des lipides d'origine animale dans les sédiments de comblement peut s'expliquer par l'anthropisation des sols.

Il est intéressant de remarquer l'absence des signatures chimiques des charbons et cendres de bois. La présence des dégradations thermiques observées pourraient indiquer

que la plupart des échantillons que nous avons analysé proviendrait de l'emploi de ces structures pour le transfert de chaleur et non d'une combustion in situ (absences des signatures chimiques dérivés de la combustion de bois). De la même façon, la possibilité de trouver des échantillons avec dégradation naturelle (bactérienne) ou anthropique (thermique) différentielle au sein de chaque couche étudiée ne nous a pas empêché d'obtenir les résultats que nous venons de présenter.

Toutes ces données se joignent aux données préalablement établis à partir de l'étude de roches (March et al 2021). Ainsi les processus de réutilisation, les températures atteintes et les modalités de fragmentation souffertes par les roches et le mode de fonctionnement de ces structures sont confirmés par les données provenant de la chimie organique dans cette étude. Des exemples de ceux-ci sont l'absence de traces de combustibles (cendres ou charbons) dans le contenu de nos échantillons comme le montre le profil des alcanes et ces valeurs isotopiques. Ensuite la présence des graisses animales et végétales pouvant indiquer la cuisson et consommation de différents produits ainsi que la réutilisation de ces structures et l'utilisation de ces silex chauffés pour la cuisson indirecte des aliments. De la même façon la mise évidence de processus d'enrichissements liés à la cuisson indirecte sur roches chauffées semble confirmer cette modalité culinaire. Ainsi, nous nous trouvons avec des structures ayant été réutilisées pendant des périodes courtes, plutôt pour l'utilisation de roches chauffées pour une cuisson indirecte d'aliments de nature varié qui ont été abandonnées avec des roches utilisées a ces fins et provenant sans doute des dernières utilisations mais gardent des traces de leurs utilisation préalables.

Les résultats obtenus à partir de cette première application de l'analyse isotopique des alcanes et des acides longs ouvre aussi la possibilité de venir compléter les analyses moléculaires en enrichissant et complétant ses conclusions obtenues préalablement par l'étude isotopique des acides gras. Ce travail ouvre ainsi des nouvelles perspectives d'application pour ces analyses moléculaires et isotopiques montrant les corrélations des résultats entre ces deux approches, mais aussi ces éventuelles limitations tout en ouvrant des fenêtres pour les dépasser. Ceci tout en dévoilant la richesse des informations contenues dans les structures de combustion qui pourront encore être affinées à l'avenir à partir des résultats de cette étude.

Ce travail devrait maintenant se poursuivre par l'analyse des substances organiques adhérees au roches et par le complément des analyses sur la colonne micromorphologique prélevée à l'origine qui n'ont pas pu être effectués ici suite aux limitations financières de la convention lesquelles se sont vue aggravées par la situation pandémique (comme vous pouvez le constater dans nos deux rapports nous avons largement dépassé le temps de travail et les financement disponibles dans un souci de qualité et de collaboration) .

De la même façon ce travail met en relief les besoins d'un élargissement de notre base référentielle à partir de l'étude des restes osseux concernant les différentes périodes et régions locales analysées pour une optimisation des interprétations de l'origine des lipides d'origine animale qui pourront faire partie d'un avenant à cette convention. De la même façon il impose la prise d'échantillons dans des contextes non anthropisés et le développement des nouvelles approches expérimentales concernant les restes de combustible ou les possibles activités liées à l'exploitation des fruits secs que nous allons développer. Finalement il serait souhaitable d'analyser les contenues des céramiques si des restes des tessons appartenant à ces périodes sont disponibles.

## 5. Bibliographie

- Ali HAM, Mayes RW, Hector BL, Orskov ER. 2005a.** Assessment of n-alkanes, long-chain fatty alcohols and long-chain fatty acids as diet composition markers: The concentrations of these compounds in rangeland species from Sudan. *Animal Feed Science and Technology* 121: 257-271.
- Ali HAM, Mayes RW, Hector BL, Verma AK, Ørskov ER. 2005b.** The possible use of n-alkanes, long-chain fatty alcohols and long-chain fatty acids as markers in studies of the botanical composition of the diet of free-ranging herbivores. *Journal of Agricultural Science* 143: 85-95.
- Avato, P., G. Bianchi, and G. Mariani. 1984.** Epicuticular waxes of Sorghum and some compositional changes with plant age. *Phytochemistry* 23(12):2843-2846.
- Baas, M., R. Pancost, B. van Geel, and J.S.S. Damsté. 2000.** A comparative study of lipids in Sphagnum species. *Organic Geochemistry* 31:535-541.
- Badewien, T., Vogts, A., Rullkötter, J., 2015.** n-Alkane distribution and carbon stable isotope composition in leaf waxes of C3 and C4 plants from Angola. *Organic Geochemistry* 89–90, 71-79.
- Baldessari A., March R. J. et Gros E.G. 1987** Determinación de compuestos orgánicos en estructuras de combustión arqueológicas; presencia de lípidos, in : Actas del IV Simposio Nacional de Química Orgánica. Huerta Grande, Cordoba, Argentina.p. 58-70
- Bemilli, C. Dietsch-Sellami, M.F. Lucquin, A. March, R. Prost, D., Theron, V. Et Verdin, P. 2015** Les fosses et leur Contenu, In : La culture de Cerny en Haute-Normandie : le Néolithique moyen I en Haute Normandie sous la direction de Dominique PROST. Miguel BIARD, Renaud GOSELIN, Caroline HAMON, Dominique PROST , Caroline RICHE Céline BEMILLI, Nathalie BOLO, Marie-France DIETSCH-SELLAMI, Alexandre LUCQUIN, Ramiro MARCH et Pascal VERDIN Véronique THÉRON (Archéologie et Cultures) PUR (Presse Universitaires de Rennes) p. 89-102
- Bemilli, C. Goselin, R. Lucquin, A. March, R. Et Prost , D. 2015L'**exploitation animale, In : La culture de Cerny en Haute-Normandie : le Néolithique moyen I en Haute Normandie sous la direction de Dominique PROST. Miguel BIARD, Renaud GOSELIN, Caroline HAMON, Dominique PROST , Caroline RICHE Céline BEMILLI, Nathalie BOLO, Marie-France DIETSCH-SELLAMI, Alexandre LUCQUIN, Ramiro MARCH et Pascal VERDIN Véronique THÉRON (Archéologie et Cultures) PUR (Presse Universitaires de Rennes) p. 233-234
- Bezabih M, Pellikaan WF, Tolera A, Hendriks WH. 2011.** Evaluation of n-alkanes and their carbon isotope enrichments ( $\delta^{13}\text{C}$ ) as diet composition markers. *Animal* 5: 57-66.
- Bi, X., Sheng, G., Liu, X., Li, C., Fu, J., 2005.** Molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of n-alkanes in plant leaf waxes. *Organic Geochemistry* 36, 1405-1417.
- Bingham EM, McClymont EL, Väiliranta M, Mauquoy D, Roberts Z, Chambers FM, Pancost RD, Evershed RP. 2010.** Conservative composition of n-alkane biomarkers in Sphagnum species: Implications for palaeoclimate reconstruction in ombrotrophic peat bogs. *Organic Geochemistry* 41: 214-220.
- Bocherens, H. Billiou, D. et Tresset A. 2005** Approche biogéochimique ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) de l'exploitation de l'environnement par les humains in Giligny et al. 2005 Un site néolithique moyen en zone humide Louviers "la villette" (eure) Documents Archéologiques de l'Ouest: 265-269 Chapitre 5.3
- Boom A. Carr A.S., Chase B.M, Grimes H.L. , Meadows M.E. 2014** Leaf wax n-alkanes and  $\delta^{13}\text{C}$  values of CAM plants from arid southwest Africa *Organic Geochemistry* 67 (2014) 99–102
- Borges del Castillo, J., C.J.W. Brooks, R.C. Cambie, G. Eglinton, R.J. Hamilton, and P. Pellitt. 1967.** The taxonomic distribution of some hydrocarbons in gymnosperms. *Phytochemistry* 6:391-398.
- Bottari F, Marsili A, Morelli I, Pacchiani M. 1972.** Aliphatic and triterpenoid hydrocarbons from ferns. *Phytochemistry* 11: 2519-2523.
- Bugalho M.N., Dove H, Kelman W, Wood J.T., Mayes R.W. 2004.** Plant wax alkanes and alcohols as herbivore diet composition markers. *Journal of Range Management* 57: 259-268.
- Bush, R.T. and F.A. McInerney, 2013** Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 161-179
- Bush, R.T., McInerney, F.A., 2015.** Influence of temperature and C4 abundance on n-alkane chain length distributions across the central USA. *Organic Geochemistry* 79, 65-73.
- Chen W, Lefroy R.D.B., Scott J.M, Blair G.J. 1998.** Field variations in alkane signatures among plant species in 'degraded' and perennial pastures on the Northern Tablelands of New South Wales. *Australian Journal of Agricultural Research* 49: 263-268.

- Chikaraishi, Y., Naraoka, H., 2003.** Compound-specific  $\delta D$ - $\delta^{13}C$  analyses of n-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants. *Phytochemistry* 63, 361-371.
- Chikaraishi, Y., Naraoka, H., 2007.**  $\delta^{13}C$  and  $\delta D$  relationships among three n-alkyl compound classes (n-alkanoic acid, n-alkane and n-alkanol) of terrestrial higher plants. *Organic Geochemistry* 38, 198-215.
- Chikaraishi, Y., Naraoka, H., Poulson, S.R., 2004.** Carbon and hydrogen isotopic fractionation during lipid biosynthesis in a higher plant (*Cryptomeria japonica*). *Phytochemistry* 65, 323-330.
- Chopin, J.-F., Gandelin, M., Marticorena, P., Sassi, M., Et Cousteaux, 2018 J.** Les structures à Pierres chauffées du piémont nord-pyrénéen : état des Lieux In "Entre deux mers" & actualité de la recherche :Toulouse Archives d'écologie préhistorique 2018 page: 53-65
- Collister, J.W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G., Fry, B., 1994.** Compound-specific  $\delta^{13}C$  analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. *Organic Geochemistry* 21, 619-627.
- Conte, M., Weber, J., Carlson, P., Flanagan, L., 2003.** Molecular and carbon isotopic composition of leaf wax in vegetation and aerosols in a northern prairie ecosystem. *Oecologia* 135, 67-77.
- Colonese, A. C., Lucquin, A., Guedes, E. P., Thomas, R., Best, J., Fothergill, B. T., Sykes, N., Foster, A., Miller, H., Poole, K., Maltby, M., Von Tersch, M., Craig, O. E. 2017.** The identification of poultry processing in archaeological ceramic vessels using in-situ isotope references for organic residue analysis. *Journal of Archaeological Science* 78, 179-192
- Copley, M. S. Berstan, R. Dudd, S. N., Docherty G., Mukherjee, A. J., Straker, V. Payne, S. and Evershed, R. P 2003** Direct chemical evidence for widespread dairying in prehistoric Britain. *PNAS* February 18, 2003 vol. 100 n°4 1524-1529
- Copley, M. S., Berstan, R., Dudd S. N., Docherty, G., Mukherjee, A. J. Straker, V. Payne, S. & Evershed, R. P. 2003** Direct chemical evidence for widespread dairying in prehistoric Britain. *Proc. Nat Acad. Sci. USA* 100, 1524-1529 (2003).
- Copley, M.S., Berstan, R., Dudd, S.N., Straker, V., Payne, S., Evershed, R.P., 2005a:** Dairying in antiquity. I. Evidence from absorbed lipid residues dating to the British Iron Age, *Journal of Archaeological Science*, 32 4: 485-503.
- Copley, M.S., Berstan, R., Straker, V., Payne, S., & Evershed, R.P., 2005b:** Dairying in antiquity. II. Evidence from absorbed lipid residues dating to the British Bronze Age, *Journal of Archaeological Science*, 32 4: 505-521.
- Corrigan, D., C. Kloos, C.S. O'Connor, and R.F. Timoney. 1973.** Alkanes from four species of *Sphagnum* moss. *Phytochemistry* 12:213-214.
- Craig, O.E., Steeleb, V.J. Fischer, A. Hartz, S. Andersen, S.H. Donohoe, P. Glykou, A. Saul, H. Jones, D.M. Koch E., Heron C.P. 2011.** Ancient lipids reveal continuity in culinary practices across the transition to agriculture in northern Europe. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 108, 17910-15. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1107202108>
- Craig, O.E., Allen, R.B., Thompson, A., Stevens, R.E., Steele, V.J., Heron, C.P. 2012.** Distinguishing wild ruminant lipids by gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 26, 2359-64. <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.6349>
- Craig, O.E., Saul, H. Lucquin, A. Nishida, Y., Taché, K., Clarkes, L., Thompson, A., Altoft, D.T., Uchiyama, J., Ajimoto, M., Gibbs, K., Isaksson, S., Heron, C.P., Jordan, P. 2013.** Earliest evidence for pottery use. *Nature* 496, 351-54. <http://dx.doi.org/10.1038/nature12109>
- Deniro M. J., Epstein S. 1978** Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, Vol. 42. pp. 495 to 506.
- Diefendorf, A.F., Freeman, K.H., Wing, S.L., Currano, E.D., Mueller, K.E., 2015a.** Paleogene plants fractionated carbon isotopes similar to modern plants. *Earth and Planetary Science Letters* 429, 33-44.
- Diefendorf, A.F., Freeman, K.H., Wing, S.L., Graham, H.V., 2011.** Production of n-alkyl lipids in living plants and implications for the geologic past. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 7472-7485.
- Diefendorf, A.F., Leslie, A.B., Wing, S.L., 2015.** Leaf wax composition and carbon isotopes vary among major conifer groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 170, 145-156.
- Diefendorf, Aaron F. Freimuth, Erika J. 2017** Extracting the most from terrestrial plant-derived n-alkyl lipids and their carbon isotopes from the sedimentary record: A review *Organic Geochemistry* 103 (2017) 1-21
- Diefendorf, Aaron F. Bickford, Christopher P., Schlanser, Kristen M., Freimuth, Erika J., Hannon, Jeffrey S., Grossiord, Ch., McDowell, Nate G. 2021** Plant wax and carbon isotope response to heat and drought in the conifer *Juniperus monosperma* *Organic Geochemistry* 153 (2021) 1-10
- Dove H, Mayes RW. 2005.** Using n-alkanes and other plant wax components to estimate intake, digestibility and diet composition of grazing/browsing sheep and goats. *Small Ruminant Research* 59: 123-139.

- Dove, H. 1992.** Using the n-alkanes of plant cuticular wax to estimate the species composition of herbage mixtures. *Australian Journal of Agricultural Research* 43:1711-24.
- Dron et al. 2003 :** DRON (J.-L.), GHESQUIERE (E.), MARCIGNY (C.) – Les structures de combustion du Néolithique moyen en Basse-Normandie (France) : proposition de classement typologique et fonctionnel. In : FRERE-SAUTOT (dir) - *Le feu domestique et ses structures au Néolithique et aux âges des Métaux. Actes du colloque de Bourg-en-Bresse et Beaune, 7-8 octobre 2000*, éditions Monique Mergoil. Préhistoires (9), 2003, p. 375-386.
- Dron J.-L. Ghesquiere E., Marcigny, C.** 2003 En collaboration avec A. Chanceler, I. Kinnes G. San Juanet G. Verron., Les structures de combustion du Néolithique moyen en Basse-Normandie (France) : proposition de classement typologique et fonctionnel in : *Le feu domestique et ses structures au néolithique et aux âges des métaux (Actes du colloque Bourg-en-bresse 7 octobre 2000 Beaune 8 Octobre 2000)* Ed. Monique Mergoil p. 375- 386;
- Duan, Y.I., He, J., 2011.** Distribution and isotopic composition of n-alkanes from grass, reed and tree leaves along a latitudinal gradient in China. *GEOCHEMICAL JOURNAL* 45, 199-207.
- Eglinton T. I. and Eglinton G. (2008)** Molecular proxies for paleoclimatology. *Earth Planet. Sci. Lett.* 275, 1–16.
- Eglinton, G., R.J. Hamilton, and M. Martin-Smith. 1962b.** The alkane constituents of some New Zealand plants and their possible taxonomic implications. *Phytochemistry* 1:137-145.
- Eglinton, G., R.J. Hamilton, R.A. Raphael, and A.G. Gonzalez. 1962a.** Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves: a taxonomic survey. *Nature* 481:739-742.
- Evershed, R. P. 1993.** Biomolecular archaeology and lipids. *World Archaeology*, **25 (1)**, 74-93.
- Evershed, R. P. Heron, C. Charters, S., Goad, L. J. 1992** The survival of food residues: new methods of analysis, interpretation and application. in A. M. Pollard (Éd.), *New developments in archaeological science Proceedings of the british academy (Vol. 77)*. Oxford University Press, pp. 187-208.
- Feakins S.J, Sessions A.L. 2010b.** Crassulacean acid metabolism influences D/H ratio of leaf wax in succulent plants. *Organic Geochemistry* 41: 1269-1276.
- Evershed, R.P. Dudd S. N. Copley M.S., Mutherjee A. 2002** Identification of animals fats via compound specific  $\delta^{13}\text{C}$  values of individual fatty acids: assessments of results for reference fats and lipid extracts of archaeological pottery vessels *Documenta Praehistorica XXIX* 73-96 UDK 903.28, 902.65
- Feakins, S.J. and A.L. Sessions. 2010.** Controls on the D/H ratios of plant leaf waxes in an arid ecosystem. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74:2128-2141.
- Feakins S. J. Wu M. S. , Ponton C. Galy V. 2018** Dual isotope evidence for sedimentary integration of plant wax biomarkers across an Andes-Amazon elevation transect *Geochimica et Cosmochimica Acta* 242 (2018) 64–81
- Ficken KJ, Barber KE, Eglinton G. 1998.** Lipid biomarker,  $\delta^{13}\text{C}$  and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia. *Organic Geochemistry* 28: 217-237.
- Ficken, K.J., B. Li, D.L. Swain, and G. Eglinton. 2000.** An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* 31:745-749.
- Francey R. J., Allison C. E., Etheridge D. M., Trudinger C. M., Enting I. G., Leuenberger M., Langenfelds R. L., Michel E. and Steele L. P. (1999)** A 1000-year high precision record of  $\delta^{13}\text{C}$  in atmospheric  $\text{CO}_2$ . *Tellus* 51, 170–193.
- Freimuth, Erika J., Diefendorf, Aaron F., Lowell , Thomas V., & Wiles Gregory C. 2019** Sedimentary n-alkanes and n-alkanoic acids in a temperate bog are biased toward woody plants *Organic Geochemistry* 128 (2019) 94–107
- Frere-Sautot (dir.) M-CH. - 2003** *Le Feu domestique et ses structures au Néolithique et aux Ages des Métaux*, (préf. M. Otte), 2003, 568 p., nbr. Fig., 8 pl. coul. (ISBN: 2-907303-74-0).
- Friedli, H. Lotscher, H. Oeschger, H. Siegenthaler U. & B. Stauffer 1986** Ice core record of the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of atmospheric  $\text{CO}_2$  in the past two centuries in *Nature Letters to nature* Vol 324 20 november 1986 237-238
- Fromont, N., La Trinité-sur-Mer (56) 2011.** *Le Mané Roullarde : Occupations néolithiques et extraction du granit*, RAP02717, RFO - Fouille archéologique, SRA Bretagne : Inrap Grand-Ouest 471p..
- Gao, L., Guimond, J., Thomas E., Huang, Y. 2015** Major trends in leaf wax abundance,  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values along leaf venation in five species of C3 plants: Physiological and geochemical implications *Organic Geochemistry* 78 (2015) 144–152
- Garcia-Piquer, A., Lozano J-M, March, R. J., Estévez-Escalera, J., 2018** An experimental ethnoarchaeology and analytical approach to fire-related management strategies in a hunter–fisher–gatherer society from the southern tip of Tierra del Fuego (Argentina) in : *Ethnoarchéology* (ID: 1510609 DOI:10.1080/19442890.2018.1510609)
- Garcin Y., Schwab V. F., Gleixner G., Kahmen A., Todou G., Séné O., Onana J.-M., Achoundong G. and Sachse D. (2012)** Hydrogen isotope ratios of lacustrine sedimentary n-alkanes as proxies of tropical African hydrology: Insights from a calibration transect across Cameroon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 79, 106–126.

- Garcin, Y., Schefuß, E., Schwab, V.F., Garreta, V., Gleixner, G., Vincens, A., Todou, G., Séné, O., Onana, J.-M., Achoundong, G., Sachse, D., 2014. Reconstructing C3 and C4 vegetation cover using n-alkane carbon isotope ratios in recent lake sediments from Cameroon, Western Central Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 142, 482-500.
- Gaudin, L 2019a Analyse des fragments carbonneux Prélévés lors de l'opération archéologique « ap-150 » de la commune de Louviers (27) Arkeomap 46 p
- Gaudin, L 2019b Tests palynologiques réalisés sur trois prélèvements de l'opération archéologique « ap-150 », commune de Louviers (27) Arkeomap 18 p
- Giligny, F Augereau, A. Billiou, D. Binet, C. Bocherens, H. Delattre, N. Guillon, M. Lebrét, P. Limondin, N. Leon, G. Monchablon, C. Morzadec, H. Perrault, C. Philibert, S. Reckinger, F. Sidera, I. Theron, V. et Tresset A. 2005 Un site néolithique moyen en zone humide Louviers "la villette" (eure) Documents Archéologiques de l'Ouest 2005 343 p.
- Gonzalez Alcantud, J. A ET Buxo Rey, M.J. 1997. El fuego, Mitos ritos y realidades. Autores, textos y temas Antrpologia n° 31 Anthropos universidad Provincial de Granada 414 p.
- Graven, H., Allison, C.E., Etheridge, D.M., Hammer, S., Keeling, R. F., Levin, I., Meijer, H. A. J., Rubino, M., Tans, P.P., Trudinger, C. M., Vaughn, B. H., and White, J. W. C. 2017 Compiled records of carbon isotopes in atmospheric CO<sub>2</sub> for historical simulations in CMIP6 in *Geosci. Model Dev.*, 10, 4405–4417, 2017
- Gregg, M. W., Banning, E. B., Gibbs, K., & Slater, G. F., 2009 Subsistence practices and pottery use in Neolithic Jordan: molecular and isotopic evidence. *Journal of Archaeological Science* 36 (2009) 937–946
- Gregg, M. W. & Slater, G. F. 2010 A new method for extraction, isolation and transesterification of free fatty acids from archaeological pottery. *Archaeometry* 52, 5 (2010) 833–854
- Griepentrog Marco , De Wispelaere, Lien, Bauters Marijn , Bodé Samuel, Hemp , Andreas Verschuren Dirk Boeck Pascal, 2019 Influence of plant growth form, habitat and season on leaf-wax n-alkane hydrogen-isotopic signatures in equatorial East Africa *Geochimica et Cosmochimica Acta* 263 (2019) 122–139
- Gülz P.-G. 1994. Epicuticular waxes in the evolution of the plant kingdom. *Journal of Plant Physiology* 143: 453-464.
- Gülz, P.-G. and E. Müller. 1992. Seasonal variation in the composition of epicuticular waxes of *Quercus robur* leaves. *Zeitschrift Naturforschung* 47c:800-806.
- Gülz, P.-G., E. Müller, and R.B.N. Prasad. 1989. Organ-specific composition of epicuticular waxes of beech (*Fagus sylvatica* L.) leaves and seeds. *Zeitschrift Naturforschung* 44c:731-734.
- Hall DM, Matus AI, Lamberton JA, Barber HN. 1965. Infra-specific variation in wax on leaf surfaces. *Australian Journal of Biological Sciences* 18: 323-332.
- Hasler *et al.* 2003 : HASLER (A.), FABRE (L.), CAROZZA (L.), THIEBAULT (S.) – Les foyers à pierres chauffées de Château Blanc (Ventabren, Bouches-du-Rhône, France) et du Puech d'Auzet (Millau, Aveyron, France). In : FRERE-SAUTOT (dir) - *Le feu domestique et ses structures au Néolithique et aux âges des Métaux. Actes du colloque de Bourg-en-Bresse et Beaune, 7-8 octobre 2000*, éditions Monique Mergoïl. Préhistoires (9), 2003, p. 37-50.
- Hellevang, H & Aagaard, P. 2015 Constraints on natural global atmospheric CO<sub>2</sub> fluxes from 1860 to 2010 using a simplified explicit forward model in: *Nature Scientific Reports* | 5:17352 | DOI: 10.1038/srep17352 pp 1-12
- Herbin, G.A. and P.A. Robins. 1968a. Studies on plant cuticular waxes--I. The chemotaxonomy of alkanes and alkenes of the genus *Aloe* (Liliaceae). *Phytochemistry* 7:239-255.
- Herbin, G.A. and P.A. Robins. 1968b. Studies on plant cuticular waxes--II. Alkanes from members of the genus *Agave* (Agavaceae), the genera *Kalanchoe*, *Echeveria*, *Crassula*, and *Sedum* (Crassulaceae) and the genus *Eucalyptus* (Myrtaceae) with an examination of Hutchinson's sub-division of the angiosperms into Herbaceae and Lignosae. *Phytochemistry* 7:257-268.
- Herbin, G.A. and P.A. Robins. 1968c. Studies on plant cuticular waxes--III. The leaf wax alkanes and ω-hydroxy acids of some members of the Cupressaceae and Pinaceae. *Phytochemistry* 7:1325-1337.
- Herbin, G.A. and P.A. Robins. 1969. Patterns of variation and development in leaf wax alkanes. *Phytochemistry* 8:1985-1998.
- Hinguant, S., Barbier-Pain, D., Besombes, P-A, Donnart, K. Goudissard, S. Henaff, X. Labaune-Jean, F. Lucquin, A. March, R. J Marcoux, N. Mens E. et Vissac, C. Carnac, Morbihan, ZA Montauban. Les structures à pierres chauffées du Néolithique moyen de Montauban (Carnac, Morbihan) : feux domestiques, feux rituels?, 2010 RAP00927, RFO - Fouille archéologique, SRA Bretagne : Inrap Grand-Ouest 254p.
- Horn D.H.S., Kranz Z.H, Lamberton J.A. 1964. The composition of *Eucalyptus* and some other leaf waxes. *Australian Journal of Chemistry* 17: 464-476.

- Jansen B, Nierop KGJ, Hageman JA, Cleef AM, Verstraten JM. 2006.** The straight-chain lipid biomarker composition of plant species responsible for the dominant biomass production along two altitudinal transects in the Ecuadorian Andes. *Organic Geochemistry* 37: 1514-1536.
- Keeling R. F., Piper S. C., Bollenbacher A. F. and Walker S. J. (2010)** Monthly atmospheric  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotopic ratios for 11 SIO stations. In *Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.*
- Kolattukudy, P., 1996.** Biosynthetic pathways of cutin and waxes, their sensitivity to environmental stresses. In: Kersteins, G. (Ed.), *Plant Cuticles. An Integrated Functional Approach*. BIOS Scientific Publishers Ltd., pp. 83–108.
- Kolattukudy, P., Croteau, R., Buckner, J., 1976.** Biochemistry of plant waxes. In: Kolattukudy, P. (Ed.), *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. Elsevier, pp. 289–347.
- Kristen I., Wilkes H., Vieth A., Zink K. G., Plessen B., Thorpe J., Partridge T. C. and Oberhansli H. (2010)** Biomarker and stable carbon isotope analyses of sedimentary organic matter from Lake Tswaing: evidence for deglacial wetness and early Holocene drought from South Africa. *J. Paleolimnol.* 44, 143–160.
- Krull, E., Sachse, D., Mügler, I., Thiele, A., Gleixner, G., 2006.** Compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^2\text{H}$  analyses of plant and soil organic matter: A preliminary assessment of the effects of vegetation change on ecosystem hydrology. *Soil Biology and Biochemistry* 38, 3211-3221.
- Laporte, L. Bizien –Jaglin C. Guyodo, J.N. Hamon, G. C. Bertin, F. A Quesnel, L. March, R. Lucquin, A. 2005** Rapport de fouille programmé et de prospection thématique 2005 Lillemer (Ile et Vilaine) et synthèse 2003-2005 99 p.
- Laredo MA, Simpson GD, Minson DJ, Orpin CG. 1991.** The potential for using n-alkanes in tropical forages as a marker for the determination of dry matter by grazing ruminants. *Journal of Agricultural Science, Cambridge* 117: 355-361.
- Leroy, D., Lecoivre, J.-M., 2006.** – « Une maison dans le Groupe de Chambon : le site du ‘Clos des Gués’ à Pezou (Loir-et-Cher). Résultats préliminaires », dans Duhamel (P.) (dir.), *Impacts interculturels au Néolithique moyen. Du terroir au territoire : sociétés et espaces*, Actes du 25e colloque interrégional sur le Néolithique, Dijon, 20-21 octobre 2001, RAE, Supplément 25, p. 303-317.
- Leroy, D., Lecoivre, J.-M., Braguier, S., Creusillet, M.-F., Dietsch-Sellami, M.-F., Irribarria, R., Neury, P., Piana, J., Serna, V., 2003.** – Pezou (Loir-et-Cher) Le Clos des Gués. Site n° 41.175.016AP. Rapport intermédiaire de fouille programmée pluriannuelle 2002-2004, Service Régional de l’Archéologie Centre, Orléans, 52 p.
- Lockheart, M.J., P.F. van Bergen, and R.P. Evershed. 2000.** Chemotaxonomic classification of fossil leaves from the Miocene Clarkia lake deposit, Idaho, USA based on n-alkyl lipid distributions and principal component analyses. *Organic Geochemistry* 31:1223-1246.
- Lockheart, M.J., Poole, I., van Bergen, P.F., Evershed, R.P., 1998.** Leaf carbon isotope compositions and stomatal characters: important considerations for palaeoclimate reconstructions. *Organic Geochemistry* 29, 1003-1008.
- Lockheart, M.J., Van Bergen, P.F., Evershed, R.P., 1997.** Variations in the stable carbon isotope compositions of individual lipids from the leaves of modern angiosperms: implications for the study of higher land plant-derived sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry* 26, 137-153.
- Lucquin, A. et March R. 2006** Analyses des résidus organiques du foyer, des récipients et d’autres vestiges anthropiques présents sur le site de Lillemer « Le Haut Charles » : Résultats préliminaires. In Guyodo et al. - Lillemer « Le Haut Charles » (Ile-et-Vilaine). Document final de synthèse.
- Lucquin, A. et March R., 2005** Rapport d’étude des céramiques et sédiments du site de Lillemer, parcelle 733. In Laporte et al, Lillemer (Ile-et-Vilaine). Rapport triennal de fouille programmée et de prospection thématique 2003-2005, p. 74-91.
- Lucquin, A. et March R., 2006** Analyse des résidus organiques, Lillemer « Les Hauts » : Résultats préliminaires. In Guyodo et al. - Lillemer « Les Hauts » (Ile-et-Vilaine). Document final de synthèse.
- Lucquin, A. et March, R. J. 2008** Analyse chimique des résidus organiques de l’US 3 de la structure 4 du site Néolithique moyen II à Bouaffles « La plante –à-Tabac » (Eure), Rapport d’étude scientifique.
- Lucquin, A. et March, R. J. 2012** – Analyse préliminaire des résidus organiques et données sur la thermoaltération du grès. In : GUYODO (DIR.) in : L’habitat néolithique de la Motte à Grées sur Roc (Sarthe) Opération pluriannuelle 2011-2013, Rapport d’Opération 2011.
- Lucquin, A., Gibbs, K., Uchiyama, J. Saul, H. Ajimoto, M. Eley, Y. Radini, A., Heron C. P., Shoda, S. Nishida, Y. Lundy, J. Jordan, P. Isaksson, S., Craig O. E. 2016.** Ancient lipids document continuity in the use of early hunter-gatherer pottery through 9,000 years of Japanese prehistory in PNAS | April 12, 2016 | vol. 113 | no. 15 | 3991-3996
- Lucquin, A. et March, R. J. 2015**-Analyses biochimiques des sédiments de l’unité stratigraphique US3 de la fosse ST4 de Bouaffles la Plante a Tabac, In : La culture de Cerny en Haute-Normandie : le Néolithique moyen I en Haute Normandie sous la direction de Dominique PROST. Miguel BIARD, Renaud GOSSELIN, Caroline HAMON, Dominique Prost , Caroline Riche Céline Bemilli, Nathalie Bolo, Marie-France Dietsch-Sellami, Alexandre



**Lucquin, Ramiro March Et Pascal Verdin Véronique Théron** (Archéologie et Cultures) PUR (Presse Universitaires de Rennes) p. 271-275

**Lucquin, A. et March, R. J., 2007** – Ce que nous apprennent les roches chauffées. In Orliac, Fouilles programmées du site de Pincevent (La Grande-Paroisse, Seine-et-Marne), Rapport de synthèse comprenant les travaux réalisés en 2007, p. 130-165.

**Lütz C, Gülz P-G. 1985.** Comparative analysis of epicuticular waxes from some high alpine plant species. *Zeitschrift für Naturforschung* 40c: 599-605.

**Maffei M, Badino S, Bossi S. 2004.** Chemotaxonomic significance of leaf wax n-alkanes in the Pinales (Coniferales). *Journal of Biological Research* 1: 3-19.

**Maffei, M. 1996a.** Chemotaxonomic significance of leaf wax alkanes in the Graminae. *Biochemical Systematics and Ecology* 24:53-64.

**Maffei, M. 1996b.** Chemotaxonomic significance of leaf wax n-alkanes in the Umbelliferae, Cruciferae and Leguminosae (Subf. Papilionoideae). *Biochemical Systematics and Ecology* 24:531-545.

**Maffei, M., M. Meregalli, and S. Scannerini. 1997.** Chemotaxonomic significance of surface wax n-alkanes in the Cactaceae. *Biochemical Systematics and Ecology* 25:241-253.

**Malossini F, Piasentier E, Bovolenta S. 1990.** n-Alkane content of some forages. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 53: 405-409.

**March, R. J., Baldessari, A., Gross, E. G. 1989** Determinacion de compuestos orgánicos en estructuras de combustion arqueológicas. in M. Olive, Y. Taborin (Éds.), *Nature et fonction des foyers préhistoriques*, Actes du colloque international de Nemours (1987) Nemours: APRAIF, pp. 47-58.

**March, R. J., Baldessari, A., Gros, E. G., Ferreri, J. C., Morello, O., Rodano, R. 1989b** Étude des structures de combustion archéologiques d'Argentine. *Bulletin de la Société Préhistorique Française*, 10-12 pp.384-392.

**March R. J. 1995.** L'étude des structures de combustion en archéologie : un détour vers l'histoire , in : *Annales de la Revue Fyssen*. n° 10 Décembre 1995 p.53-68 Maffei, M. 1994. Discriminant analysis of leaf wax alkanes in the Lamiaceae and four other plant families. *Biochemical Systematics and Ecology* 22(7):711-728.

**March, R. J. 1995** Méthodes physiques et chimiques appliquées à l'étude des structures de combustion préhistoriques: l'approche par la chimie organique Thèse de Doctorat, 3 vol. Université de Paris I, Panthéon Sorbonne.1995. 524 p.

**March, R. J. 1996** L'Etude des structures de combustion préhistoriques : une approche interdisciplinaire, in : XIII International Congress of prehistoric and protohistoric sciences Forli-Italia-8/14 September 1996 Colloquia 5 The Lower and Middle Paleolithic Colloquium IX p. 251-75. Bar Yosef, O. ; Cavalli-Sforza, L. ; March, R.J. et Piperno Editors.

**March, R.J. 1999.** Chimie organique appliquée à l'étude des structures de combustion du site de Tûnel I. *Revue d'archéométrie*. 23, 127-156.

**March R. J. 2002** Il controllo del fuoco, in *Il Mondo dell'Archeologia*, vol. II., Enciclopedia Italiana Treccani, pp. 807-812

**March, R. J. 2005** Foyers, roches et utilisation de l'espace in : Orliac et al. Fouille programmée du site de Pincevent (La Grande-Paroisse / Seine et Marne) site n° 77210 001 AP Autorisation de fouille pluriannuelle (2005-2007) Rapport de fouilles 2005 SRA DRAC Ile de France.

**March R. J. 2013: Searching for the Functions of Fire Structures in Eynan (Mallaha) and their Formation Processes: a Geochemical Approach**, In : O. Bar Yosef & F. Valla ed., *Natufian Foragers in the Levant : Terminal Pleistocene Social Changes in Western Asia*. International Monographs in Prehistory edited by Ofer Bar-Yosef & François R. Valla Archaeological Series 19, Ann Arbor, Michigan

**March et al. 2014 : March (R. J.), Lucquin (A.), Joly (D.), Ferreri (J. C.), Muhieddine (M.)** – Processes of Formation and Alteration of Archaeological Fire Structures: Complexity Viewed in the Light of Experimental Approaches. In : *Journal of Archaeological Method and Theory*, volume 14, number 1, Springer, March 2014.

**March et al 2017 : March, R.J. Morley, M. , Whallon R.** Studying Neanderthal fire structures from Crvena Stijena Chapter 18 pp . 340-450 in : *Crvena Stijena in Cultural and Ecological Context R. Whallon Ed. National Museum of Montenegro Montenegrin Academy of Sciences and Arts. 463 p. Chapter 17 ; 57 p.*

**March R.J. 2017** Finding, Analyzing, and Interpreting Organic Matter in Archaeology: A Complex Subject. In oral communication presented at the symposium: The science of organic residue analysis and the art of cultural interpretation. 82nd Annual Meeting Society for American Archaeology

**March et al. 2021 : March R.J. et Rodriguez Loreda, C. avec la collaboration de V. Dartois 2021** Rapport d'étude des roches chauffées du site des Louviers rapport d'étude présente dans le cadre de la convention CREA AH-MADE 80 p.

**March : R. J. et Cordero J. A. 2013** – Rapport des structures de combustion et foyers expérimentaux du site Les



Sablins, site du Néolithique dans le Nord de la France. 58 p. 58p. Rapport final d'opération des fouilles archéologiques Programmées

**March R. J. et Soler Mayor B.** 1999 La structure de Combustion n°1 In : Occupations du paléolithique supérieur dans le sud -est du bassin parisien. Ouvrage collectif sous la direction de M. Julien et J-L.Rieu , Maison des Sc. de l'Homme, Paris, coll. D.A.F. n°44

**March R. J. Lesguer F. et Phillippe M.** 2007 Deuxième Rapport Préliminaire : Analyse des résidus organiques provenant des roches de la structure de combustion CG16 du site de Les Sablins Par 21p.

**March R. J., Soler Mayor B. et Vertonguen S.** 2003 Les structures de combustion du bronze final du gisement du « Closeau » et du Coteaux de la Jonchère (1) : un aperçu préliminaire de leur mode de fonctionnement.in : Le feu domestique et ses structures au néolithique et aux âges des métaux (Actes du colloque Bourg-en-bresse 7 octobre 2000 Beaune 8 Octobre 2000) Ed. Monique Mergoïl p.143-177

**March R., Dumarçay. G., Lucquin A.,** 2006, De la gestion des déchets de combustion à l'organisation de l'espace. In : Bodu P., Julien M., Valentin B., Debout G. (Ed.), Un dernier hiver à Pincevent : les magdaléniens du Niveau IV-0 (Pincevent, La Grande-Paroisse, Seine-et-Marne), Gallia Préhistoire, Tome 48, pp. 109-116

**March R., Joly D., Lucquin A., Dumarçay. G.,** 2006 2006b, Les activités liées à l'utilisation du feu. In : Bodu P., Julien M., Valentin B., Debout G. (Ed.), Un dernier hiver à Pincevent : les magdaléniens du Niveau IV-0 (Pincevent, La Grande-Paroisse, Seine-et-Marne), Gallia Préhistoire, Tome 48, pp. 89-108

**March R.J. et Lucquin A.** 2007 Les activités réalisées en lien avec l'utilisation du feu et l'analyse des comportements dans l'espace : modalités fonctionnelles, modalités saisonnières. In Actes XXVIIe Rencontres Internationales d'archéologie et d'histoire D'Antibes, Les Civilisations du renne de hier et d'aujourd'hui Antibes Juan-les-Pins 19- 21 Octobre 2006 Beyries, S, Vatte, V. CEPAM Ed. p.421-438

**March R.J. Lemoine. K.** 2006 Les structures de combustion de l'habitat néolithique du « Clos des Gués » Pezou (Loir-et-Cher) Rapport d'étude scientifique Sous la direction de Ramiro J. March 48 p.

**March, R. Dumarçay, G. Joly D. et Lucquin, A.** 2004 rapport d'étude scientifique –expérimentale (DRAC CENTRE) « Les structures de combustion de l'habitat néolithique du Clos des Gués Pezou (Loire et Cher) 51 p . (Sous la direction de R. March)

**March, R. J. , Largeau C. et Guenot P.** 2003a Les structures de combustion du bronze final du gisement Le Closeau (IFP et Parcelle Mairie) 2 : Leur Fonction. in : Le feu domestique et ses structures au néolithique et aux âges des métaux (Actes du colloque Bourg-en-bresse 7 octobre 2000 Beaune 8 Octobre 2000) Ed. Monique Mergoïl p.177-198

**March, R. J. avec la collaboration de D. Joly, A. Lucquin, G. Dumarçay et P. Jacquet** 2003b Rapport d'étude des structures de combustion du site ce Champ Vallet (Rhône Alpes) Rapport présenté à la DRAC Rhône Alpes 98 p.

**March, R. J. et Cordero, J. A.** 2013 –Rapport des structures de combustion et foyers expérimentaux du site Les Sablins, site du Néolithique dans le Nord de la France. 58 p. 58p. Rapport final d'opération des fouilles archéologiques Programmées

**March, R. J. Lesguer, F. et Phillippe, M.** 2007 Deuxième Rapport Préliminaire : Analyse des résidus organiques provenant des roches de la structure de combustion CG16 du site de Les Sablins Par 21p.

**March, R. J. Lucquin, A. et Joly D.** 2008 Rapport des structures de combustion et des roches chauffées démontés en 2008 in Fouille programme de Pincevent (La grande Paroisse Sein et Marne) site n° 77210 autorisation triennale Rapport intermédiaire 2008 139 p. pp. 62 -87

**March, R. J., Lemoine. K.** 2006 Les structures de combustion de l'habitat néolithique du « Clos des Gués » Pezou (Loir-et-Cher) Rapport d'étude scientifique Sous la direction de Ramiro J. March 48 p.

**March R. J. Monnier J. L, Largeau C.** 2006. L'homo erectus et le feu: la géochimie sur la trace des plus anciens foyers européens. In actes du colloque de Carqueranne Les Matières Organiques en France: Etat de l'art et prospectives. 22-24 Janvier 2006 Carqueranne France. I-21 édition pdf

**March, R.J. Dumarçay, G. Joly D. et Lucquin, A.** 2004 (SOUS LA DIRECTION DE R. MARCH) « Les structures de combustion de l'habitat néolithique du Clos des Gués Pezou (Loire et Cher) 2004 rapport d'étude scientifique – expérimentale (DRAC CENTRE) 51 p.

**Marchand et al.** 2009 : marchand (g.), mens (e.), carrion (m. y.), berthaud (g.), kerdivel (g.), george (e.), quesnel (l.), vissac (c.) – Creuser puis brûler : foyers et carrières néolithiques de Mazières-en-Mauges « le Chemin Creux » (Maine-et-Loire). In: *Bulletin de la Société préhistorique française*, tome 106, n° 4, 2009, p. 735-759.

**Marchand, G., Mens, E., Carrión, M. Y., Berthaud, G., Kerdivel, G., George, E., Quesnel, L., Vissac, C.** Creuser puis brûler : foyers et carrières néolithiques de Mazières-en-Mauges « le Chemin Creux » (Maine-et-Loire). 2009 In: *Bulletin de la Société préhistorique française*, tome 106, n°4, 2009. pp. 735-759

**Marcigny, Mazet 2015 : Marcigny (C.), Mazet (S.)** (dir.) – *Alizay « Le Postel, Le Pré Rompu, Le Chêne, Le Port au Chanvre, Les Diguets », Igoville « Le Fort, Les Limais ». Au bord de l'eau ! Les occupations humaines d'une berge de la Seine du Tardiglaciaire à nos jours.* Rapport final d'opération de fouille archéologique, Inrap Grand-Ouest, décembre

2015.

**Marseille, F., Disnar, J.R., Guilet, B. & Noack, Y. 1999:** n-Alkanes and free fatty acids in humus and A1 horizons of soils under beech, spruce and grass in the Massif-Central (Mont-Lozère), France. – *European Journal of Soil Science*, 50: 433–441.

**Marsili A, Morelli I, Bernardini C, Pacchiani M. 1972.** Constituents of some mosses. *Phytochemistry* 11: 2003-2005.

**Martin-Smith, M., G. Subramanian, and H.E. Connor. 1967.** Surface wax components of five species of *Cortaderia* (Graminae)--A chemotaxonomic comparison. *Phytochemistry* 6:559-572.

**Mayes, R.W., Beresford, N.A., Lamb, C.S., Barnett, C.L., Howard, B.J., Jones, B-E.V., Eriksson, O., Hove, K., Pedersen, Ø., Staines, B.W. 1994.** Novel approaches to the estimation of intake and bioavailability of radiocaesium in ruminants grazing forested areas. *The Science of the Total Environment* 157: 289-230.

**Mayeux, H.S. and R.E. Wilkinson. 1990.** Composition of epicuticular wax on *Prosopis glandulosa* leaves. *Botanical Gazette* 151:240-244.

**Medina, E., Aguiar, G., Gómez, M., Aranda, J., Medina J.D., Winter, K. 2006.** Taxonomic significance of the epicuticular wax composition in species of the genus *Clusia* from Panama. *Biochemical Systematics and Ecology* 34: 319-326.

**Mimura, M.R.M., M.L.F. Salatino, A. Salatino, and J.F.A. Baumgratz. 1998.** Alkanes from foliar epicuticular waxes of *Huberia* species: taxonomic implications. *Biochemical Systematics and Ecology* 26:581-588.

**Mortazavi, B., Conte, M.H., Chanton, J.P., Weber, J.C., Martin, T.A., Cropper, W.P., 2012.** Variability in the carbon isotopic composition of foliage carbon pools (soluble carbohydrates, waxes) and respiration fluxes in southeastern U.S. pine forests. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 117, n/a-n/a.

**Muller-Pelletier, C., Pelletier, D. – 2010** Les structures de combustion à pierres chauffées du Néolithique moyen du site 1 des Acilloux (Cournon-d'Auvergne, Puy-de-Dôme). In : BEECHING (A.), THIRAULT (E.), VITAL (J.) - *Économie et société à la fin de la Préhistoire. Actualité de la recherche. Actes des 7e Rencontres méridionales de Préhistoire récente tenues à Bron (Rhône), les 3 et 4 novembre 2006*, ALPARA -Maison de l'Orient et de la Méditerranée, DARA n° 34, 2010, p. 305-315.

**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 CO<sub>2</sub> levels. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 212, 199-213.

**Nguyen Tu, T.T., S. Derenne, C. Largeau, A. Mariotti, and H. Bocherens. 2003.** Comparison of leaf lipids from a fossil ginkgoalean plant and its extant counterpart at two degradational stages: diagenetic and chemotaxonomic implications. *Review of Palaeobotany and Palynology* 124:63-78.

**Nguyen-Tu, T.T., C. Egasse, B. Zeller, S. Derenne. 2007.** Chemotaxonomical investigations of fossil and extant beeches. I. Leaf lipids from the extant *Fagus sylvatica* L. *Comptes Rendus Palevol* 6:451-461.

**Nichols JE, Booth RK, Jackson ST, Pendall EG, Huang Y. 2006.** Paleohydrologic reconstruction based on n-alkane distributions in ombrotrophic peat. *Organic Geochemistry* 37: 1505-1513.

**Nikolić B, Tešević V, Đorđević I, Jarđranin M, Todosijević M, Bojović S, Marin PD. 2010.** n-Alkanes in the needle waxes of *Pinus heldreichii* var. *pančići*. *Journal of the Serbian Chemical Society* 75: 1337-1346.

**Nott, C.J., S. Xie, L.A. Avsejs, D. Maddy, F.M. Chambers, and R.P. Evershed. 2000.** n-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation. *Organic Geochemistry* 31:231-235.

**Osborne, R., A. Salatino, M.L.F. Salatino, C.M. Sekiya, and M. Vasquez Torres. 1993.** Alkanes of foliar epicuticular waxes from five cycad genera in the Zamiaceae. *Phytochemistry* 33:607-609.

**Osborne, R., M.L.F. Salatino, and A. Salatino. 1989.** Alkanes of foliar epicuticular waxes of the genus *Encephalartos*. *Phytochemistry* 28:3027-3030.

**Outram, A. K., Stear, N. A., Bendrey, R., Olsen, S., Kasparov, A., Zaibert, V., Thorpe, N., Evershed, R. P., 2009.** The earliest horse harnessing and milking, *Science*, 323, 1332–5.

**Pancost RD, Baas M, van Geel B, Damsté JSS. 2002.** Biomarkers as proxies for plant inputs to peat: an example from sub-boreal ombrotrophic bog. *Organic Geochemistry* 33: 675-690.

**Pepe, C., Dizabo P., Scribe P., Dagaut J., Fillaux J., Saillot A., 1989** Les marqueurs biogéochimiques: application à l'archéologie. *Revue d'Archéométrie*, 13, 1-12.

**Pepe, C., Dizabo P. 1990.** Etude d'une fosse du 13<sup>ème</sup> siècle par les marqueurs biogéochimiques: chantier archéologique du Louvre (Paris). *Revue d'archéométrie*, 14, 23-28

**Perles, C. 1977** "Préhistoire du feu" Ed. Masson. Paris. France

**Philippe M., Rassart V., Meurisse-Fort M., Gosselin, G., March, R. J., Rassat S., Gueret C., Caspar J.-P., 2011**

Les horizons néolithiques du site des Sablins Étaples (Pas-de-Calais), Résultats préliminaires du programme 2003-2009. In : *Actes du colloque Internéo 2009, Revue Archéologique de Picardie*

**Philippe M., Rassart V., Meurisse-Fort M., Gosselin, G., March, R. J., Rassat S., Gueret C., Caspar J.-P.**, 2011 Les horizons néolithiques du site des Sablins Étaples (Pas-de-Calais), Résultats préliminaires du programme 2003-2009. In : *Actes du colloque Internéo 2009, Revue Archéologique de Picardie*, 559-568

**Philippe, M. March R. J. Meurisse M. ET Rassart V.** 2006 Etaples "Les Sablins" (Pas-de-Calais) Document finale de synthèse, fouilles juillet 2005. programme 2006-2008 DRAC Nord Pas-de-Calais. 42 p.

**Philippe, M. March R. J. Meurisse M. et Rassart V.** Etaples "Les Sablins" (Pas-de-Calais) 2006 Document finale de synthèse, fouilles juillet 2005. programme 2006-2008 DRAC Nord Pas-de-Calais. 42 p.

**Piasentier E, Bovolenta S, Malossini F. 2000.** The n-alkane concentrations in buds and leaves of browsed broadleaf trees. *Journal of Agricultural Science* 135: 311-320.

**Prost D., Langevin O., Lucquin A., March R. J. & Verdin P. avec la collaboration de Lepinay D., 2011** - Le site Néolithique récent-final de « La Garenne » à Gaillon (Eure) et ses structures de combustion. In : *Actes du colloque Internéo 2009, Revue archéologique de Picardie*

**Prost, D. avec la collaboration de O. LANGEVIN, A. LUCQUIN, R. J. MARCH, P. VERDIN ET DE D. LEPINAY** 2010 Rapport Final d'opération : Fouille archéologique Gaillon Haute Normandie, Eure(27) « La Garenne » Carrière Larfarge-Granulats Une Occupation du néolithique Finale INRAP Grand Ouest 178 p.. Octobre 2010

**Prügel, B., Loosveldt, P. & Garrec, J.P. 1994** Changes in the content and constituents of the cuticular wax of *Picea abies* (L.) Karst. in relation to needle ageing and tree decline in five European forest ageas. – *Trees*, 9: 80–87.

**Pyne, S. J.** 2019 *Fire: A Brief History*. 2nd edition. Washington: University of Washington Press, 2019 240 p.

**Pyne, S.J.** 1997 *Vestal Fire: An Environmental History, Told Through Fire, of Europe and Europe's Encounter with the world*. University of Washington Press 659 p.

**Reddy, C.M., T.I. Eglinton, R. Palić, B.C. Benitez-Nelson, G. Stojanović, I. Palić, Siniša Djordjević, and G. Eglinton. 2000.** Even carbon number predominance of plant wax n-alkanes: a correction. *Organic Geochemistry* 31:331-336.

**Rieley G. 1993.** Molecular and isotopic studies of natural environments; Distributions and stable carbon isotopic compositions of individual lipids. PhD Dissertation. University of Bristol, U.K. Bristol.

**Rieley, G., R.J. Collier, D.M. Jones, and G. Eglinton. 1991.** The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.--I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry* 17(6): 901-912.

**Rocini, C., D.Y.A. Cursino dos Santos, and S. Graham. 2006.** n-Alkane distribution patterns in species of Lythraceae sensu lato (Myrtales). *Biochemical Systematics and Ecology* 34:273-274.

**Rommerskirchen, F., Plader, A., Eglinton, G., Chikaraishi, Y., Rullkötter, J., 2006.** Chemotaxonomic significance of distribution and stable carbon isotopic composition of long-chain alkanes and alkan-1-ols in C4 grass waxes. *Organic Geochemistry* 37, 1303-1332.

**Rottländer, R. C. A. 1991** Die resultate der modernen Fettanalytik und ihre Anwendung auf die prähistorische Forschung. *Archaeo-Physika*, 12, 1-354.

**Sachse D, Kahmen A, Gleixner G. 2009.** Significant seasonal variation in the hydrogen isotopic composition of leaf-wax lipids for two deciduous tree ecosystems (*Fagus sylvatica* and *Acer pseudoplatanus*). *Organic Geochemistry* 40: 732-742.

**Salasoo, I. 1981.** Alkane distribution in epicuticular wax of some evergreen Ericaceae. *Canadian Journal of Botany* 59: 1189-1191.

**Salasoo, I. 1983.** Alkane distribution in epicuticular wax of Epacridaceae. *Phytochemistry* 22: 937-942.

**Salasoo, I. 1987a.** Epicuticular wax alkanes of some heath plants in central Alaska. *Biochemical Systematics and Ecology* 15: 105-107.

**Salasoo, I. 1987b.** Epicuticular wax hydrocarbons of Ericaceae in Germany. *Zeitschrift für Naturforschung* 47c: 499-501.

**Salasoo, I. 1987c.** Alkane distribution in epicuticular wax of some heath plants in Norway. *Biochemical Systematics and Ecology* 15: 663-665.

**Salasoo, I. 1989a.** Epicuticular wax alkanes of Ericaceae and Empetrum from alpine and sub-alpine heaths in Austria. *Plant Systematics and Evolution* 163: 71-79.

**Salasoo, I. 1989b.** Epicuticular wax hydrocarbons of Ericaceae in British Columbia. *Biochemical Systematics and Ecology* 17: 381-384.

- Salasoo, I. 1988.** Epicuticular wax hydrocarbons of Ericaceae in the Pacific Northwest of U.S.A. *Biochemical Systematics and Ecology* 16:619-622.
- Salatino MLF, Salatino A, de Menezes NL, de Mello-Silva R. 1989.** Alkanes of foliar epicuticular waxes of Velloziaceae. *Phytochemistry* 28: 1105-1114.
- Schmitt J., Schneider, R., Elsig, J., Leuenberger, D., Laurantou, A. Chappellaz, J., Köhler. P. Joos, F., Stocker, Th.F. Leuenberger, M. & Fischer, H. 2012** Carbon isotope constraints on the deglacial CO<sub>2</sub> rise from ice cores in : *Science* 336 (6082), pp. 711-714, 11 May 2012), doi:10.1126/science.1217161.
- Skorupa LA, Salatino MLF, Salatino A. 1998.** Hydrocarbons of leaf epicuticular waxes of *Pilocarpus* (Rutaceae): taxonomic meaning. *Biochemical Systematics and Ecology* 26: 655-662.
- Smith, F.A. previously unpublished data, published here**
- Sonibare MA, Soladoye MO, Ekine-Ogunlana Y. 2007.** A chemotaxonomic approach to the alkane content of three species of *Anthocleista* Afzel. (Loganiaceae). *African Journal of Biotechnology* 6: 1516-1520.
- Sorensen, P. D., Totten, C. E., and Piatak, D. M., 1978.** Alkane chemotaxonomy of *Arbutus*. *Biochemical Systematics and Ecology* 6, 109-111.
- Spangenberg, J. E., Jacomet, S., Schibler, J., 2006,** Chemical analyses of organic residues in archaeological pottery from Arbon Bleiche 3, Switzerland—evidence for dairying in the late Neolithic, *Journal of Archaeological Science*, 33(1), 1–13.
- Stevens, J.F., H. Hart, A. Bolck, J.H. Zwaving, and T.M. Malingré. 1994.** Epicuticular wax composition of some European *Sedum* species. *Phytochemistry* 35:389-399.
- Stocker H, Wanner H. 1975.** Changes in the composition of coffee leaf wax with development. *Phytochemistry* 14: 1919-1920.
- Stránský, K., M. Streibl, and V. Herout. 1967.** On natural waxes. VI. Distribution of wax hydrocarbons in plants at different evolutionary levels. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 32:3213-3220.
- their carbon isotopes from the sedimentary record: A review *Organic Geochemistry* 103 (2017) 1–21
- Toron, S. CARNAC (56), PARC BELANN TRANCHE 1 2017** Indice du Paléolithique inférieur et ensemble de foyers à pierres chauffées du Néolithique moyen I Rapport de fouilles EVEHA 231p.
- Treffort, J-M et Alix, PH. avec la collaboration d' Anne-Claire Mauger 2010**Montélimar– Portes de Provence, zone 5 : des alignements de foyers à pierres chauffées néolithiques dans le secteur du Gournier in : Beeching, A. Thirault, É. et Vital, J. *Economie et société à la fin de la Préhistoire –Actualité de la recherche : actes des 7e Rencontres méridionales de Préhistoire récente* tenues à Bron (Rhône), les 3 et 4 novembre 2006 pp. 207-222 Lyon : Association de liaison pour le patrimoine et l'archéologie en Rhône-Alpes et en Auvergne / Publications de la Maison de l'Orient et de la Méditerranée – Jean Pouilloux, Université Lumière-Lyon 2, CNRS, 2010. 372 p., (Documents d'archéologie en Rhône-Alpes et en Auvergne ; 34).
- Tresset, A , 2005** Élevage, chasse et alimentation carnée in Giligny et al. 2005 Un site néolithique moyen en zone humide Louviers "la villette" (eure) *Documents Archéologiques de l'Ouest* : 5.1 pp 249-262
- Tulloch AP. 1982.** Epicuticular wax of *Panicum miliaceum*, *Panicum texanum* and *Setaria italica*. *Phytochemistry* 21: 2251-2255.
- Tulloch AP. 1984.** Epicuticular waxes of four eragrostoid grasses. *Phytochemistry* 23: 1619-1984.
- Vaquier, J., Bazalgues, S. et Giraud, J.-P., 2003** Les structures à pierres chauffées du Néolithique dans le Sud-Ouest de la France in : *Le feu domestique et ses structures au néolithique et aux âges des métaux (Actes du colloque Bourg-en-bresse 7 octobre 2000 Beaune 8 Octobre 2000)* Ed. Monique Mergoïl p.21-35
- Vioque J, Pastor J, Vioque E. 1994.** Leaf wax alkanes in the genus *Coincya*. *Phytochemistry* 36: 349-352.
- Vogts A., Moossen H., Rommerskirchen F. and Rullkötter J. (2009)** Distribution patterns and stable carbon isotopic composition of alkanes and alkan-1-ols from plant waxes of African rain forest and savanna C<sub>3</sub> species. *Org. Geochem.* 40, 1037–1054.
- Wang, J., Xu, Y., Zhou, L., Shi, M., Axia, E., Jia, Y., Chen, Z., Li, J., Wang, G., 2018** Disentangling temperature effects on leaf wax n-alkane traits and carbon isotopic composition from phylogeny and precipitation. *Organic Geochemistry* 126, 13–22
- Wannigama GP, Volkman JK, Gillan FT, Nichols PD, Johns RB. 1981.** A comparison of lipid components of the fresh and dead leaves and pneumatophores of the mangrove *Avicennia marina*. *Phytochemistry* 20: 659-666.
- Xie, S., C.J. Nott, L.A. Avsejs, D. Maddy, F.M. Chambers, R.P. Evershed. 2004.** Molecular and isotopic stratigraphy in an ombrotrophic mire for paleoclimate reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(13):2849-2862.

- Yadav Ankit, Mishra, Praveen K. Kumar, Prem, Jha, Deepak Kumar, K. Vivek, V. Ambili, V., Ambili, A. 2017** Molecular distribution and carbon isotope of n-alkanes from Ashtamudi Estuary, South India: Assessment of organic matter sources and paleoclimatic implications *Marine Chemistry* 196 62–70
- Yang, H. 2005.** Biomolecules from Living and Fossil Metasequoia: Biological and geological applications. In: *The Geobiology and Ecology of Metasequoia*. Eds., B.A. LePage, C.J. Williams, and H. Yang. Springer.
- Zech, M. Buggle, Bj. Leiber, K. Marković, S. Glaser, B. Hambach, U. Huwe, B., Stevens, Th., Sümegi, P. Wiesenberg, G. & Zöller, L. 2009** Reconstructing Quaternary vegetation history in the Carpathian Basin, SE Europe, using n-alkane biomarkers as molecular fossils Problems and possible solutions, potential and limitations *Quaternary Science Journal* Volume 58 / Number 2 / 2009 / 148–155
- Zech, M., Buggle, M., Markovic, S., Lucic, T., Stevens, T., Gaudenyo, T., Jovanovic, M., Huwe, B. & Zöller, L. 2008:** First Alkane Biomarker Results for the Reconstruction of the Vegetation History of the Carpathian Basin (SE Europe). – In: Reitner, J, Fiebig, M., Neugebauer- Maresch, C., Pacher, M. & Winiwarter, V. (eds.): *Veränderter Lebensraum – Gestern, Heute und Morgen, DEUQUA Symposium 2008. – Abhandlungen der Geologischen Bundesanstalt*, 62: 123-127
- Zhang Y, Togomura Y, Otsuki K. 2004.** Study on the n-alkane patterns in some grasses and factors affecting the n-alkane patterns. *Journal of Agricultural Science Cambridge* 142: 469-475.
- Zygodlo, J.A., D.M. Maestri, and N.R. Grosso. 1994.** Alkane distribution in epicuticular waxes of some Solanaceae species. *Biochemical Systematics and Ecology* 22(2):203-209.
- Zygodlo, J.A., R.E. Abburra, D.M. Maestri, and C.A.Guzman. 1992.** Distribution of alanes and fatty acids in the *Condalia montana* (Rhamnaceae) species complex. *Plant Systematics and Evolution* 179:89-93.

