Le cas des « coquillages »

Jean-Pierre Cuif[1], Yannicke Dauphin[2]

[1]Centre de recherche sur la paléodiversité et les paléoenvironnements, CR2P - UMR 7207 CNRS MNHN UPMC, Muséum national d'Histoire naturelle, Paris

[2] Institut de systématique, Evolution, Biodiversité, ISYEB – UMR 7205 CNRS MNHN UPMC EPHE Muséum national d'Histoire naturelle, Paris

1 Introduction

Les « coquillages » sont depuis longtemps une source importance de protéines pour les populations humaines, particulièrement sur les rivages marins. Ils sont également couramment utilisés comme éléments décoratifs intégrés à des objets, comme bijoux ou monnaie. Ce sont des indicateurs des environnements anciens et de pratiques culturelles. En terme de nourriture, « coquillages » correspond souvent à ce qui est appelé « *sea food* », et comporte non seulement des mollusques (les vrais « coquillages »), mais aussi des restes de crabes, écrevisses, etc. Compte-tenu des caractéristiques de structure et de composition, les coquilles de mollusques résistent mieux à l'érosion que les carapaces de crustacés, plus minces et moins minéralisées. En outre, certains oiseaux sont des prédateurs de mollusques et des accumulateurs de coquilles [1-3].

Une autre catégorie d'organismes invertébrés est utilisée dans le domaine de l'archéologie : les coraux, ou plus exactement les polypiers coralliens (structures calcaires produites par des polypes semblables aux anémones de mer). Outre leur emploi comme matériaux de construction (en blocs ou réduits en sable) [4, 5], ils sont également connus en tant qu'éléments décoratifs. De ce point de vue le terme « coraux » comporte une certaine ambiguïté dans la mesure où deux ensembles taxonomiquement distincts sont désignés sous ce terme. C'est particulièrement vrai dans la littérature d'origine anglo-saxonne dans laquelle le terme « *corals* » est indifféremment utilisé pour désigner les polypiers produits par le groupe des Scléractiniaires (objets que l'on nomme communément coraux en français), mais aussi les arborescences calcaires souvent vivement colorées produites par les polypes de certains Alcyonnaires (nommés également Octocoralliaires car leurs polypes ont toujours huit tentacules et jamais plus). Le principal représentant de ces derniers est le « corail » des bijoutiers, petites arborescences rouge vif utilisées depuis l'antiquité pour produire des objets ornemen-

taux. Dans les deux cas, les squelettes calcaires produits par ces organismes sont, depuis le début des recherches sur l'évolution climatique du globe, utilisés comme archives donnant accès à certains paramètres des environnements dans lesquels ils se sont développés (salinités et températures par exemple). De plus, comme on peut déterminer leur ancienneté par des méthodes physiques, on comprend leur intérêt paléoenvironnemental, données qui peuvent être reliées aux migrations de populations humaines [6-8].

Mollusques et coraux (incluant le « corail » dans la suite de ce texte) possèdent la capacité de créer une structure minéralisée produite par un épithélium d'origine ectodermique. La calcification s'effectue à l'extérieur des cellules, comme dans la minéralisation osseuse, mais à la différence de celle-ci (d'origine mésodermique) les cellules calcifiantes des mollusques et coraux (ectodermiques) ne sont pas incorporées à la structure minérale qu'elles produisent. Coquilles de mollusques et polypiers des coraux sont parfois qualifiés de « squelettes calcaires » mais sur le plan pratique cette assimilation doit être pondérée par cette différence essentielle. Ainsi, par exemple, s'il est possible de rechercher de l'ADN ancien dans les squelettes des vertébrés, vestiges de celui des cellules osseuses qui produisent le minéral phosphaté autour d'elles (et se trouvent donc incorporées dans l'os), cette recherche n'est pas envisageable avec les coquilles et polypiers coralliens, qui n'en contiennent jamais.

On doit noter que, paradoxalement c'est bien le processus taphonomique lui-même qui peut y introduire de l'ADN : celui des cellules des organismes qui pénètrent dans ces structures calcaires pour s'y loger ou s'y nourrir. En effet, s'ils sont bien dépourvus de cellules, ces structures calcaires des Invertébrés sont – sans exception – produites par un processus de cristallisation contrôlé biochimiquement par des composés organiques complexes spécifiquement produits et sécrétés par les épithéliums minéralisateurs (l'ectoderme du manteau des Mollusques, l'ectoderme basal des polypes coralliens). Ce sont ces composés biochimiques (protéines, sucres et lipides) qui dirigent la cristallisation et ils demeurent intégrés dans le matériel calcaire. Aussi de nombreux organismes (champignons filamenteux et algues principalement) utilisent ces phases organiques vestigiales comme ressource trophique en creusant des galeries de diamètres micrométriques. La diversité de ces « endobiontes » et leur abondance leur confère un rôle important comme facteurs de destruction des squelettes calcaires.

Ainsi coquilles et polypiers coralliens ne sont pas des structures purement minérales, et ce serait une erreur fondamentale de considérer et d'interpréter leurs transformations taphonomiques à partir des seuls paramètres déterminant l'évolution *post mortem* des calcites et aragonites qui en forment cependant la quasi-totalité, à quelques pour cent près. Mais la distribution de ces quelques pour cent (de 0,2 à 3-4 %, rarement davantage) confère une structure très particulière au calcaire formant les coraux, qu'il s'agisse de l'aragonite des Scléractiniaires ou de la calcite des Octocoralliaires. Comme chez les mollusques, les paramètres physiques et chimiques du milieu de dépôt n'agissent donc pas seulement sur les aspects morphologiques (fragmentation liée à l'énergie des eaux) mais également sur des caractéristiques internes (structure et composition des matériels minéralisés) dont l'importance est souvent méconnue. Les biais potentiellement introduits de ce fait dans l'interprétation des données analytiques et,

bien entendu dans les reconstitutions environnementales qui en résultent, ne sauraient être surestimés. Il importe donc, comme toujours, de bien séparer ce qui relève du squelette initial de ce qui est dû à la fossilisation. Des nombreux travaux sont consacrés à ces organismes, la plupart considère les altérations macroscopiques : séparation des valves chez les bivalves, taux de fragmentation, type de fragmentation, colonies coralliennes disloquées, roulées, etc. Les études sur les modifications à une échelle microscopique sont nettement moins nombreuses. C'est l'objet de ce chapitre. Des données sur la structure et la composition des tests de mollusques et des squelettes coralliens permettront d'établir des références qui serviront de base pour détecter les altérations diagénétiques.

2 Références actuelles : mollusques et coraux

2.1 Les mollusques

Les mollusques les plus couramment utilisés par les populations humaines anciennes sont ceux vivant en eaux peu profondes, ou terrestres. Ce sont donc essentiellement des bivalves et des gastéropodes. Chaque espèce présente une organisation structurale qui lui est propre, et dont la mise en place est strictement contrôlée par l'organisme. La coquille est secrétée par les cellules du manteau. Le mécanisme de cette sécrétion est loin d'être élucidé, mais il est probable que le manteau secrète des molécules organiques sous forme de gel ; selon la composition du gel et les ions présents, telle ou telle microstructure prendra forme. L'espace entre les cellules du manteau et la coquille est réduit aux espaces entre les microvilli à la surface des cellules, c'est à dire quelques microns cube. Des observations directes montrent clairement qu'il n'y a jamais de grand espace extrapalléal avec un fluide comme cela est encore souvent figuré [9, 10]. Le manteau est capable de secréter, en même temps, des couches de minéralogies et de microstructures différentes, ce qui ne serait pas possible dans un espace continu rempli par un fluide. Une zone essentielle dans le processus de biominéralisation est un repli du manteau limité par le périostracum, une couche organique qui recouvre la surface externe de la majorité des coquilles. Cet espace est soigneusement clos pour éviter tout contact avec un liquide extérieur, l'eau de mer par exemple.

2.1.1 Structure

Une coquille de mollusques comporte généralement plusieurs couches, de même minéralogie ou non. Un premier « catalogue » assez complet de la minéralogie et de la structure des couches coquillières des diverses classes de Mollusques a été établi par Boggild [11]. À partir de spécimens actuels et fossiles, Boggild a tenté de rationaliser la terminologie descriptive de ces couches. Il a ainsi défini les couches prismatiques, nacrées, lamellaires croisées, foliées et homogènes (Figure 1). Ces grandes catégories sont toujours reconnues, avec des variantes ou des subdivisions. Taylor *et al.* [12, 13] ont réalisé une étude plus détaillée sur le plan des genres et des espèces et en utilisant le microscope électronique à balayage, mais restreinte aux bivalves.

L'examen de la littérature révèle un paradoxe : les deux structures les plus étudiées ne sont pas les plus répandues. En effet, la nacre (*mother of pearl*) (Figure 1d, e) et les prismes (Figure 1f-g) ont fait l'objet de nombreuses publications, alors que la

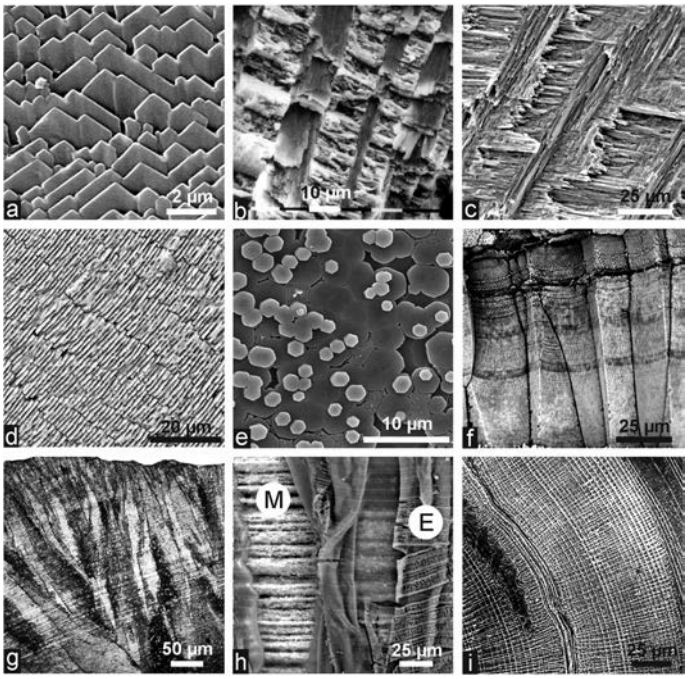


FIGURE 1 – Principaux types microstructuraux des Mollusques. (a) couche foliée ; (b-c) deux plans de coupe dans des couches lamellaires croisées montrant la diversité d'aspects due à la complexité 3D ; (d) section verticale dans une couche nacrée ; (e) aspect de la surface d'une couche de nacre ; (f) cassures dans une structure prismatique montrant des stries de croissance ; (g) lame mince dans une coquille de gastéropode montrant les stries de croissance plus ou moins régulières, synchrones dans les unités structurales adjacentes ; (h) section dans une couche prismatique d'un bivalve, montrant les stries de croissances dans la phase minérale (M) et dans les enveloppes organiques (E) qui les entourent ; (i) section polie dans une structure lamellaire croisée montrant les stries de croissance régulièrement parallèles.

structure lamellaire croisée (Figure 1b-c, i), la plus commune, est nettement délaissée. Des raisons économiques sont en cause, mais la simplicité géométrique de la nacre et des prismes qui s'oppose à la structure plus complexe des couches lamellaires croisées a également favorisé cet écart [14-16].

Ces structures sont caractéristiques des mollusques, et peuvent donc être utilisées comme critère de détermination taxonomique sur des fragments informes. L'identification de ces structures permet d'aller plus loin dans le diagnostic. Par exemple les couches de type folié et lamellaire croisé n'existent pas chez les céphalopodes, alors que la nacre n'est pas connue chez les scaphopodes. La disposition des tablettes de nacre diffère dans l'ensemble gastéropodes / céphalopodes d'une part, et les bivalves d'autre part [17, 18]. Quant à la structure interne des tablettes de nacre, elle n'est pas identique chez les céphalopodes et les gastéropodes [19]. Les couches crayeuses, décrites uniquement chez les huitres, sont très poreuses et donc susceptibles de dissolution rapide, ou au contraire constitue un réseau qui piège des éléments externes ou favorise des cristallisations secondaires.

Un point commun à ces diverses microstructures est la présence de stries ou strates de croissance (Figure 1f-i). Peu visibles sur les fractures fraiches, elles apparaissent clairement sur les lames minces (Figure 1g) ou sur des surfaces polies légèrement attaquées (Figure 1h-i). Elles sont synchrones dans les unités de croissance adjacentes, et lorsque les enveloppes organiques qui entourent ces unités sont suffisamment épaisses, ces stries y sont également visibles (Figure 1h). Ces stries ont longtemps été interprétées comme des alternances de couches minérales et de couches organiques, mais les résolutions spatiales atteintes par les nouveaux microscopes montrent que cela n'est pas le cas. Il s'agit de proportions différentes entre ces deux types de composants. Leur épaisseur moyenne est de 1 à 3 microns, et elles sont synchrones entre deux unités structurales adjacentes, montrant le fort contrôle de l'organisme lors de la mise en place de sa coquille.

2.1.2 Composition

Composition globale – minéralogie

Les tests de mollusques sont en $CaCO_3$, principalement sous forme de calcite et aragonite, deux polymorphes avec la même formule chimique mais des réseaux cristallins différents. Il est donc facile de les identifier grâce à la diffraction X. Des colorations spécifiques sont également efficaces, et permettent en outre d'établir une « cartographie » minéralogique, en microscopies optique et électronique (électrons rétrodiffusés) [20]. Si la nacre est toujours aragonitique et les couches foliées toujours calcitiques, les couches prismatiques peuvent être l'un ou l'autre [11-13]. Cependant, dans une espèce donnée, la minéralogie de la ou des couches prismatiques est constante, ce qui permet d'en faire un élément de diagnostic. Les couches lamellaires croisées sont aragonitiques, sauf chez les patelles où elles sont calcitiques [11]. Les couches homogènes sont aragonitiques. La présence de composés minéraux amorphes est parfois détectée.

Spectrométries infrarouge et Raman permettent également une discrimination minéralogique, tout en détectant la présence de composés organiques et amorphes. En effet, ces cristaux ne sont pas de purs minéraux : bien que dépourvus de cellules, ils sont associés, à diverses échelles, à des composés organiques (Figure 2).

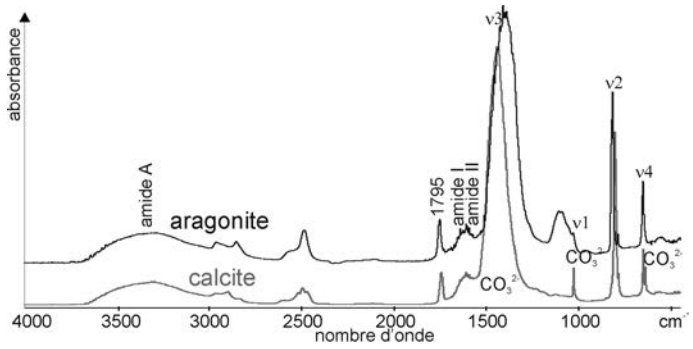


FIGURE 2 – Spectres infrarouges de couches calcitique et aragonitique montrant leur composition mixte organo-minérale. De tels spectres peuvent être aisément obtenus sur quelques milligrammes de poudre, ou directement sur la coquille grâce à la technique ATR.

Pour une même catégorie de structure, les teneurs et les compositions des matrices organiques varient selon les taxons, comme le montre les profils obtenus sur les couches prismatiques calcitiques de deux genres de bivalves taxonomiquement proches [21] (Figure 3).

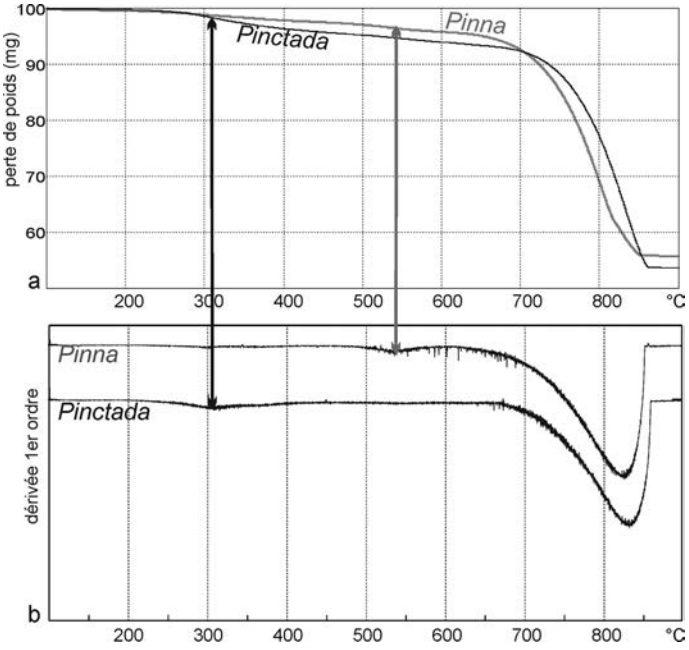


Figure 3 – Analyses thermogravimétriques de deux couches prismatiques calcitiques de deux bivalves. (a) thermogrammes montrant les différences en teneurs et composition des matrices organiques ; (b) dérivées de premier ordre selon la température.

Lorsque la minéralogie est déterminée, il est possible de déterminer la cristallinité, c'est à dire les dimensions des cristaux, et leur orientation grâce à la diffraction électronique des électrons rétrodiffusés (EBSD) [22, 23].

Composition chimique (Figure 4)

Si la minéralogie des tests de mollusques peut se réduire à calcite et aragonite, cela ne signifie nullement des compositions chimiques similaires aux minéraux équivalents non biogéniques. En effet, chaque couche de chaque taxon a sa propre composition chimique, qu'il s'agisse de la phase minérale ou organique.

Dans l'ensemble, les couches aragonitiques se caractérisent par de faibles teneurs en Sr (moins de 2 500 ppm généralement), contrairement aux aragonites non biogéniques où les teneurs en Sr atteignent 10 000 ppm. De même, la différence avec les squelettes coralliens est importante puisque les teneurs moyennes de ces derniers est de 7 500 ppm environ. Les teneurs en Mg sont faibles. Les calcites des coquilles de Mollusques ont le plus souvent de faibles teneurs en Mg, sauf quelques couches prismatiques de bivalves ptériomorphes (jusqu'à 7 000 ppm), mais il n'y a pas de calcite magnésienne. La comparaison des taux de substitution de Sr et Mg au Ca a permis à Loreau [24]

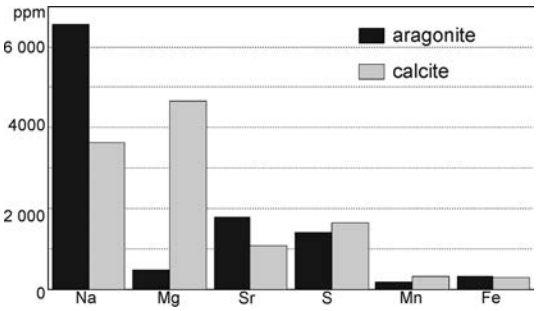


FIGURE 4 – Composition chimique élémentaire moyenne en éléments mineurs des couches aragonitiques et calcitiques de tests de Mollusques. Notez la faible différence des teneurs en Sr entre calcite et aragonite, contrairement aux minéraux équivalents non biogéniques.

d'identifier l'origine de boues aragonitiques composées de fragments non identifiables d'après leur morphologie. Les teneurs en Na de la calcite sont plus faibles que celles de l'aragonite. Les teneurs en S sont assez faibles, et cet élément est généralement indicateur de la présence de composés organiques. En fait, il n'est toujours très facile d'attribuer une minéralogie à une couche coquillière d'après les seules teneurs en éléments mineurs. Mais il ne faut pas oublier que la composition chimique joue un rôle dans la solubilité des tests.

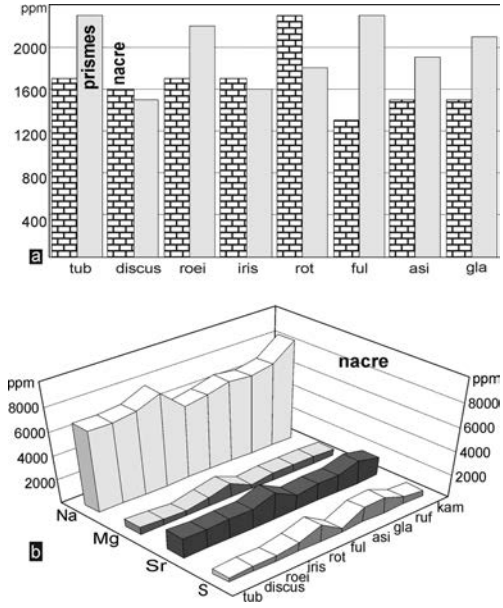


FIGURE 5 – Variabilité intra-générique (*Haliotis*) de la composition chimique des couches coquillières. (a) teneurs en Sr des couches aragonitiques de quelques espèces ; (b) teneurs en éléments mineurs des couches nacrées de diverses espèces (tub = *H. tuberculata* ; rot = *H. rotundata* ; fug = *H. fulgens* ; asi = *H. asinina* ; gla = *H. glabra* ; ruf = *H. rufescens* ; kam = *H. kamchatkana*).

Le contrôle de l'organisme sur le processus de biominéralisation est nettement démontré par le cas de l'oreille de mer, ou *Haliotis*. Ce genre contient de nombreuses espèces, chacune d'elle ayant son propre arrangement structural [25]. Certaines espèces comportent deux couches, nacre et prismes, mais les prismes sont calcitiques ou aragonitiques. Cependant, pour une espèce donnée, ils présentent toujours la même minéralogie. Quelques espèces ont trois couches : une couche nacrée interne, une couche prismatique calcitique, et une couche prismatique aragonitique externe. Les deux couches aragonitiques d'une même coquille n'ont pas la même composition chimique élémentaire (Figure 5).

Composés organiques

Alors que deux minéraux seulement constituent la majorité des coquilles, la grande diversité de compositions des matrices extracellulaires est maintenant avérée. Lipides, sucres et protéines sont présents, mais la plupart des analyses est consacrée aux seules protéines. Plusieurs raisons à cet état de chose : (i) les protéines sont les plus abondantes ; (ii) on leur attribue le rôle le plus important dans la biominéralisation ; (iii) les techniques d'étude sont les plus faciles, les moins couteuses et les plus développées.

Afin de détecter les modifications diagénétiques, il n'est pas nécessaire d'avoir identifié ces protéines. En réalité, les quelques protéines répertoriées l'ont été essentiellement dans les couches nacrées et prismatiques de deux bivalves : l'huitre perlière (*Pinctada*) et la grande nacre de Méditerranée (*Pinna*). Il y a probablement plusieurs milliers de protéines, puisque chaque couche coquillière de chaque espèce a sa propre composition protéique [26, 27]. Les variations existent donc pour un type structural donné (Figure 6a). Par contre, les changements intervenus dans les proportions de minéral / matériel organique, dans les poids moléculaires, dans les propriétés d'acidité, dans la composition en acides aminés... sont des sources d'information,

Divers problèmes apparaissent pour l'étude de ces composants organiques. L'un concerne les quantités de matrices organiques présentes dans une couche. Les meilleurs résultats semblent ceux obtenus par spectrométrie infrarouge et l'analyse thermogravimétrique. Toutefois, cela ne permet pas de différencier matrice soluble ou insoluble. Diverses techniques classiques de coloration sont parfois utilisées pour estimer la quantité de matrices. Cependant, elles ne sont pas adaptées au matériel. Tout d'abord, ces colorations sont spécifiques des protéines, des sucres, ou des lipides, mais pas les trois. De plus, les colorations pour les protéines sont basées sur la présence d'acides aminés aromatiques, en très faibles quantités, voire absents de ces matrices (Figure 6b) [27].

La composition des phases organiques a un rôle évident dans la conservation des tests soumis à des agents externes, mais leurs relations topographiques avec les unités structurales (tablettes de nacre, prismes...) sont importantes. Les techniques permettant une localisation de ces composés organiques sont variées et plus ou moins précises. La fluorescence UV naturelle des composés organiques est généralement plus intense que celle des carbonates de calcium des tests, et elle peut être complétée par des colorations plus ou moins spécifiques pour améliorer la précision de la composition (Figure 7a-c) [28]. Si l'échantillon n'a pas été coloré, les cartographies en spectrométries infrarouge ou Raman sont également efficaces, et non redondantes avec la

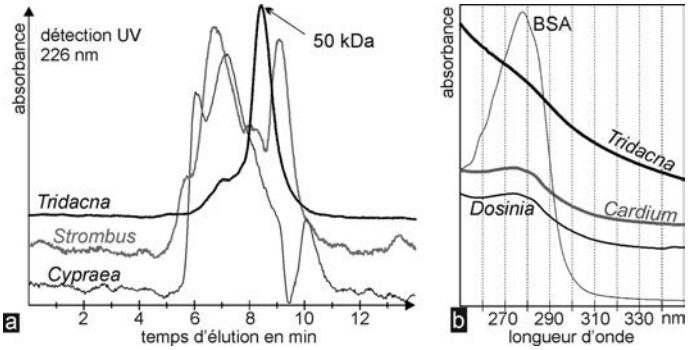


FIGURE 6 – Composition des matrices organiques intrasquelettiques solubles de mollusques. (a) profils des masses moléculaires dans les couches de type lamellaire croisé – les faibles poids sont à droite de la courbe ; (b) profils des matrices organiques solubles en spectrométrie UV montrant les très faibles teneurs en acides aminés aromatiques.

fluorescence. L'utilisation de microscopes « confocaux » améliore généralement la qualité des images [29, 30]. Ces techniques « optiques » peuvent être complétées par des cartographies en microscopie électronique. Bien que dédiée à l'analyse des caractéristiques cristallines, l'EBSD permet, selon la résolution utilisée, de localiser les enveloppes organiques des unités structurales, ou les niveaux organiques entre deux couches coquillières (Figure 7d). L'intensité du signal fourni par les électrons rétrodiffusés dépend du numéro atomique des éléments chimiques présents dans le matériel. La matière organique étant majoritairement composée d'éléments légers (H, C, O, N), elle apparaitra plus sombre que le minéral, notamment l'aragonite riche en Sr. Plus précise, mais nécessitant un appareil plus complexe, la microsonde électronique rend possible, outre les analyses qualitatives, des cartographies individuelles des éléments chimiques. C, N et S sont de bons « marqueurs » des composés organiques (Figure 7e). Les microsondes ioniques sont d'une utilisation plus délicate [30] ; le NanoSIMS est très sensible à la qualité du vide dans lequel le matériel doit être soumis, le TOF SIMS (*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) est très sensible à la pollution et à la contamination de la surface des spécimens (Figure 7f).

Alors que les systèmes énoncés ci-dessus existent dans les laboratoires, certains autres ont un statut d'instrument national ou bien existent à très peu d'exemplaires. Leur accès est limité, soit à cause du coût des analyses, soit à cause des difficultés de préparations. L'*atom probe tomography* (APT) permet des cartographies chimiques en 3D, et des analyses quantitatives avec une résolution spatiale inférieure au nanomètre [31]. Quant aux possibilités offertes par le rayonnement synchrotron, ou les neutrons, elles n'ont pas encore été toutes exploitées. Afin de ne pas transformer ce chapitre en une liste de techniques riches d'informations, mais difficiles d'accès, de nombreux exemples sont figurés dans ces deux ouvrages [27, 32].

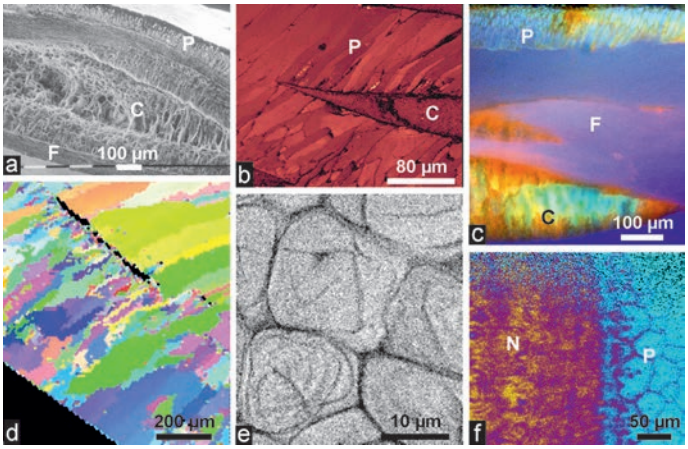


FIGURE 7 – Localisation des composés organiques. (a) structure d'une coquille d'huitre montrant une couche externe prismatique calcitique (P), une couche poreuse crayeuse (C) et une couche foliée calcitique (F) ; (b) surface polie d'une coquille d'huitre observée en fluorescence naturelle, montrant les limites entre les unités prismatiques ; (c) épifluorescence d'une coquille d'huitre colorée à l'acridine orange pour les polysaccharides sulfatés, montrant les réactivités différentes des couches et les gaines organiques autour des prismes ; (d) carte (EBSD) montrant la cristallographie de la couche prismatique calcitique d'un gastéropode (*Concholepas*) ; les couleurs reflètent les plans d'orientation ; (e) carte de répartition du C sur la surface externe de la couche prismatique d'une huitre perlière juvénile. Les enveloppes organiques autour des prismes sont distinctes ; (f) TOF SIMS carte de répartition de l'alanine montrant la différence de composition de la nacre (N) et des prismes (P).

2.1.3 Remarques

La faible diversité minéralogique des tests de mollusques s'oppose à la diversité de leurs structures, la composition chimique élémentaire et celle des phases organiques. Cette diversité présente un avantage : elle permet un diagnostic allant souvent jusqu'au genre, même en l'absence d'une morphologie bien conservée. Elle montre que la mise en place du squelette est fortement contrôlée par l'organisme, même si l'environnement y tient une petite place.

2.2 Les coraux

2.2.1 Morphologie et architecture

La reconnaissance de fragments coralliens n'est pas aisée en raison de la complexité morphologique des édifices que peuvent construire les polypes (Figure 8a). Si l'unité biologique est très simple : un polype construisant une structure calcaire conique formée de lames radiaires verticales sur laquelle il s'élève (Figure 8b), bien peu de coraux conservent ce mode de construction élémentaire durant toute leur existence. Les polypes manifestent en effet une remarquable aptitude à la formation de colonies comportant des dizaines ou centaines de polypes issus du bourgeonnement du polype initial. Les squelettes calcaires produits par chaque polype peuvent demeurer reconnaissables (Figure 8c), mais leur individualité peut également disparaître (Figure 8d).

La diversité des morphologies et architectures formées par ce processus résiste à tout essai de schématisation, et il importe également de considérer que dans la plupart des cas, ce sont de vastes édifices de plusieurs décimètres et quelquefois plusieurs mètres de dimensions latérales, qui peuvent se trouver construits au cours de durées de vie qui peuvent atteindre plusieurs siècles. Cette croissance verticale continue des édifices coralliens est rendue possible par la formation des jonctions entre cloisons voisines sur lesquelles repose le polype. La coupe longitudinale d'un polypier entre deux cloisons radiaires voisines (Figure 8e) montre bien ces structures vacuolaires (nommées dissépiments : *d*) dont les plus élevées constituent les traces de la dernière position de la zone de minéralisation active. L'épithélium basal du polype produit en permanence ces dissépiments, qui forment la surface sur laquelle repose l'animal : il peut donc s'élever indéfiniment sur son squelette sans que ces dimensions deviennent incompatibles avec les échanges physiologiques qui maintiennent en vie les tissus du polype (celui-ci ne comporte en effet aucun système circulatoire et les échanges intercellulaires se font essentiellement par diffusion).

Cette figure 8e illustre également un fait très important du point de vue des transformations structurales et chimiques qui peuvent affecter le polypier calcaire. Toutes les régions situées sous la zone de minéralisation active (bordure sommitale des cloisons Figure 8e : *a*) et derniers dissépiments formés (Figure 8e : *d*) ne sont plus protégées par les tissus du polype et se trouvent donc en contact avec l'eau de mer, étant alors soumises de ce fait aux différents paramètres chimiques et biologiques du milieu ambiant, lesquels constituent autant de facteurs de transformation du matériel calcaire produit par l'activité minéralisatrice du polype. L'éventualité d'une transformation de structure et de composition du polypier dans ses régions inférieures est d'autant plus vraisemblable que loin d'être une construction purement minérale, cet édifice est un *composite organo-minéral* dont l'organisation tridimensionnelle résulte du processus biochimique contrôlant le dépôt de la phase calcaire.

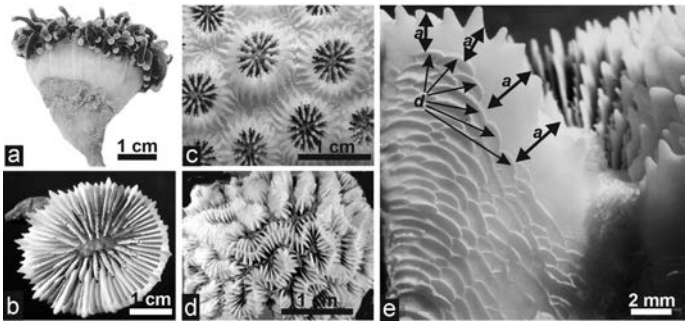


Figure 8 – Exemples de morphologies coralliennes. (a) spécimen simple : une seule anémone (polype) produisant un polypier conique monocentrique ; (b) Face calicinale du polypier, produite par la base du polype ; (c) polypier composé formé par le bourgeonnement latéral du polype ; (d) fusion des polypiers : l'individualité des polypes n'est plus reconnaissable dans son squelette ; (e) coupe longitudinale d'un polypier. Les flèches indiquent la surface de minéralisation active qui s'arrête, vers le bas, à la ligne virtuelle définie par les surfaces convexes calcifiées superposées, formant la limite inférieure du logement du polypier (calice).

Ce point mérite d'être documenté avec précision, car l'opinion inverse est encore largement répandue selon laquelle les fibres aragonitiques constitutives de la majeure partie du polypier des Scléractiniaires résulteraient d'une précipitation chimique simple « biologiquement induite » [33], et donc considérées comme essentiellement différentes des structures calcaires formées par les Invertébrés triploblastiques (mollusques, brachiopodes, échinodermes, etc.). Fondée sur l'interprétation de Bryan et Hill [34] cette opinion est encore couramment formulée [35], notamment dans le domaine des recherches paléo-environnementales. C'est pourquoi la validité du simple contrôle minéralogique (passage de l'aragonite en calcite) comme preuve de l'intégrité du polypier corallien (et donc la certification des valeurs chiffrées obtenues) y est encore communément acceptée, méconnaissant les modalités réelles de la fossilisation tout particulièrement dans sa phase initiale. Rares sont les recherches dans lesquelles les conséquences de ce processus précoce sont mises en valeur [36, 37].

2.2.2 Minéralogie et microstructure

À l'inverse des mollusques les coraux révèlent une relative homogénéité sur le plan minéralogique. Les coraux Scléractiniaires sont uniformément formés d'aragonite tandis que les polypiers des Octocoralliaires sont calcitiques (sauf *Heliopora cerulaea*, en aragonite).

Le changement d'échelle d'observation nécessaire pour accéder à une étude précise des polypiers coralliens est illustré par la Figure 9. Les cloisons radiaires formant le polypier (Figure 9a-b) étaient recouvertes par l'épithélium basal du polype (Figure 9c). Une section pratiquée dans la partie moyenne du polypier (Figure 9b : *s*, et 9d) permet d'observer les unités minérales qui constituent une de ces cloisons (Figure 9e-g). On constate que la cloison est essentiellement constituée d'unités rectilignes disposées en faisceaux divergents (Figure 9e) et leur nature minérale est attestée par l'observation microscopique d'une lame mince en lumière polarisée (Figure 9f-g). Chaque fibre se comporte comme un cristal d'aragonite (couleur propre à son épaisseur et à son orientation cristallographique) et on reconnait très bien leur organisation générale en faisceaux prenant naissance dans la région médiane de la cloison. Cette région médiane correspond évidemment aux structures qui ont été produites dans la zone sommitale de la cloison, zone où se réalise la minéralisation initiale (Figure 9c : *ZMI*), dont la formation constitue le premier substrat minéralisé de part et d'autre duquel se développeront les fibres (Figure 9e : *ZMI* et *F*).

Modalités de croissance des fibres : alors que les propriétés morphologiques des fibres et leur comportement en lumière polarisée suggèrent effectivement qu'il s'agit de cristaux compacts pouvant être comparés à ceux que produit une simple cristallisation sphérolitique de type chimique [34], la Figure 10 conduit au contraire à admettre que la croissance de ces unités cristallines n'est pas libre et indépendante comme dans une solution saturée, mais est précisément contrôlée à très petite échelle. Dans cette cloison d'un Scléractiniaire (du genre *Favia,* Figure 10a-b) une surface polie observée à faible grandissement (Figure 10c-d) révèle comme précédemment une zone médiane entre les régions latérales fibreuses, mais à un grandissement supérieur (Figure 10e), il est visible que toutes les fibres voisines s'accroissent de façon simultanée par superposition de strates d'épaisseur micrométrique.

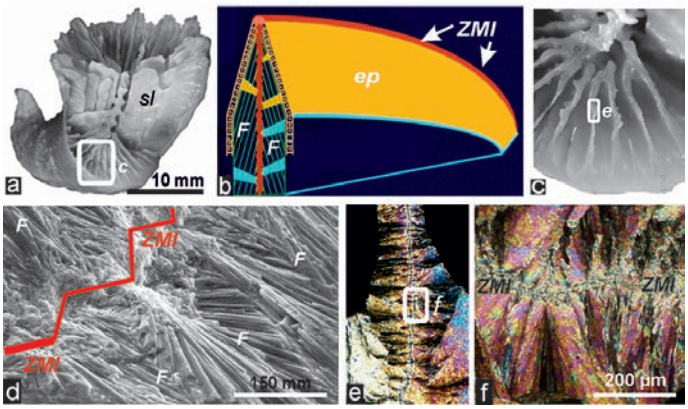


Figure 9 – Notion de microstructure des polypiers coralliens. (a) double section d'un polypier : la partie supérieure montre les faces latérales des cloisons (ou septes : *sl*) tandis que la région moyenne montre leurs sections selon une direction perpendiculaire à l'axe de croissance du polypier – on y voit donc les sections radiaires des cloisons, convergeant vers l'axe du cône ; (b) schéma d'une cloison couverte par l'épithélium basal du polype (ep) : l'épithélium crée le squelette minéral en produisant simultanément deux types de structures calcaires – à la partie sommitale une zone de minéralisation initiale (*ZMI*), qui forme le cadre structural de la cloison, de part et d'autre duquel se développent les fibres (*F*) ; (c) localisation de la figure d ; (d) ces fibres sont groupées en faisceaux divergents dont la disposition est un important critère taxonomique ; (e-f) coupe mince de la même structure en lumière polarisée : l'extinction des fibres dans le plan de polarisation démontre la nature cristalline de ces unités microstructurales.

Ce sont là les véritables unités de croissance de la structure calcaire et leur régularité témoigne d'un processus de minéralisation procédant par cycles successifs sur l'ensemble de la cloison, et probablement sur l'ensemble de la structure produite par un polype. Il s'agit là de l'évidence d'un système de contrôle fonctionnant de façon cyclique pour réguler la cristallisation de l'aragonite corallienne.

Elle se trouve complétée par des documents obtenus grâce aux propriétés du rayonnement synchrotron (ESRF Grenoble) qui permettent d'obtenir une cartographie biochimique du soufre sous forme sulfate, le profil d'absorption des rayons X montrant qu'il correspond à la présence de polysaccharides sulfatés associés à chaque cycle de minéralisation (Figure 10f). On constate également que ces polysaccharides existent aussi dans la région médiane de la cloison, avec même des concentrations plus élevées que dans les fibres [38].

La minéralisation spécifique des zones sommitales des cloisons, déjà visible par simple observation en épi-fluorescence UV (Figure 10c), est donc corrélée à une sécrétion spécifique des composés biochimiques dans cette région où s'effectue la minéralisation initiale du polypier (Figure 10g). Ces données biochimiques et microstructurales individualisent formellement cette région initiale des cloisons, nommée cloison primitive (*Urseptum*) par Volz dès 1896 [39], qui avait pu conclure à ses caractéristiques spécifiques par l'observation des modalités particulières de sa fossilisation. Ainsi les polypiers coralliens, tout comme les coquilles des mollusques, comportent une phase organique très clairement associée à la composante minérale par le fait que ses différences correspondent exactement à celle qu'on observe dans la composante minérale

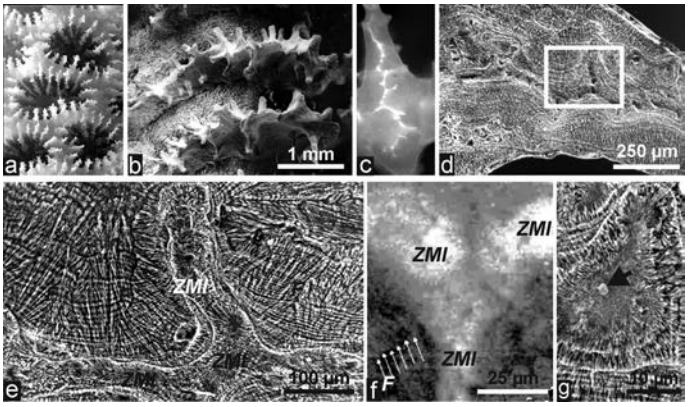


Figure 10 – Croissance stratifiée des fibres coralliennes. (a-b) morphologie de la région sommitale des cloisons d'un *Favia stelligera* ; (c) section d'une cloison perpendiculaire à sa direction de croissance observée en fluorescence ultra-violet : la réponse intense de la région médiane (= sommitale) des cloisons est un indice de ses propriétés biochimiques spécifiques ; (d-e) cloison observée en microscopie électronique à balayage : la zone de minéralisation initiale (ZMI) présente chez cette espèce de nombreux axes latéraux courts perpendiculaires au plan de la cloison, et on observe les strates de minéralisation qui accroissent cycliquement la longueur des fibres ; (f) distribution des polysaccharides sulfatés cartographiée par absorption X au synchrotron ESRF (Grenoble) : notez la concentration plus élevée dans la zone de minéralisation initiale (ZMI) ; (g) aspect granulaire de la région de minéralisation initiale, marquée par la présence d'un endobionte perforant (flèche, *cf.* 3.1 ci-dessous).

elle-même. Les polypiers coralliens ne sont donc pas des cristallisations d'un type particulier mais s'inscrivent très exactement dans les principes généraux de la biominéralisation calcaire.

À l'opposé de ces polypiers coralliens, formés d'un matériel minéral uniformément aragonitique, le corail rouge (*Corallium rubrum*) édifie de petites colonies ramifiées (Figure 11a-c) dont l'intense coloration (Figure 11d) a suscité depuis la plus haute antiquité une multitude d'interprétations mythologiques (c'est « le sang solidifié de la tête de la Méduse » – Ovide, *Métamorphoses*). Sa dispersion dans de nombreux sites antiques témoigne des échanges à très longues distances depuis le monde méditerranéen qui forme l'aire originelle de ces objets à forte valeur symbolique [40]. Abstraction faite de sa remarquable pigmentation et de sa minéralogie calcitique, la formation de la structure calcaire édifiant les axes compacts du corail rouge apparaît, à l'échelle micrométrique, essentiellement identique à la mise en place du matériel aragonitique formant les polypiers des Scléractiniaires. Sa croissance repose en effet sur la cristallisation de couches minérales superposées (Figure 11e-f) comportant une phase organique glycoprotéique [41]. Les fibres d'apparence cristallines (Figure 11g), obliques par rapport aux stries de croissance sont constituées de grains très densément associés (Figure 11h).

L'ensemble de ces caractéristiques suggère un schéma de minéralisation semblable dans son principe à celui des autres types de matériels calcaires, ce que confirment les données analytiques relatives à la composition des éléments mineurs et composés organiques en cause dans le processus de minéralisation.

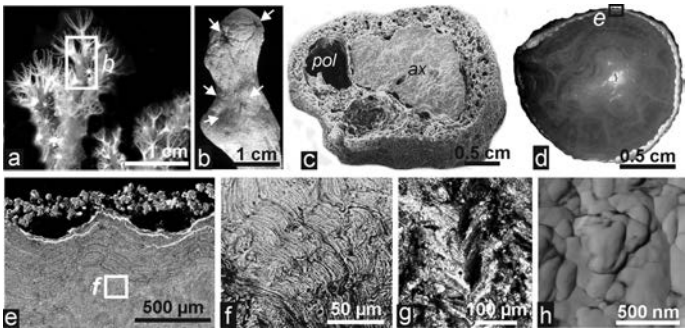


FIGURE 11 – Le polypier du corail rouge. (a) rameaux d'une colonie de *Corallium rubrum*, l'espèce-type méditerranéenne, dont les petits polypes blancs peuvent se rétracter dans des loges formées par la zone corticale entourant l'axe calcaire solide ; (b) rameau dépourvu de ses polypes : on distingue encore la place de leurs logements ; (c) section d'un rameau corallien observée en microscopie électronique à balayage : on sépare très bien l'axe compact (*ax*) de l'écorce formant les loges des polypes (*pol*) ; (d) section polie d'un axe compact sur lequel les stades de croissance successifs sont décelables, de même que les sections des canaux longitudinaux périphériques ; (e) microscopie à balayage de la bordure d'un axe : notez les inflexions correspondant aux sections des canaux longitudinaux et le cortex formé de spicules calcaires distincts ; (f-g) microscopie électronique de l'axe montrant des couches de croissance d'épaisseur micrométrique (f), et l'autre aspect de la même structure observée en lame mince en lumière polarisée, conditions dans lesquelles elle apparait alors formée de cristaux continus (g) ; (h) grains calcitiques nodulaires constituant les fibres d'apparence cristalline.

2.2.3 Compositions minéralogique et biochimique

Contrôler la minéralogie des coraux est à la fois facile et difficile. Facile car il suffit d'un spectre en diffraction X, spectrométrie infrarouge ou Raman pour déterminer le polymorphe : calcite ou aragonite. Cependant, les cavités des squelettes contiennent souvent des précipitations de calcite pouvant induire en erreur. Notons que si la diffraction X est la technique la plus utilisée, elle ne permet pas de détecter les composés amorphes ou organiques, contrairement aux spectrométries infrarouge ou Raman (Figure 12), techniques avec lesquelles il est de plus possible d'établir des cartes de composition [42].

Les teneurs en éléments mineurs associés aux structures aragonitiques permettent de les séparer des éponges à squelettes aragonitiques, bien que les teneurs en Sr soient élevées dans les deux groupes. La calcite des Octocoralliaires présente une teneur en magnésium particulièrement élevée (Figure 13).

La méthode thermogravimétrique confirme un autre aspect de ces phases organiques intra-squelettiques : leur concentration est de l'ordre de 2 à 3 % en poids, valeur qui sur la base des données actuelles semble relativement uniforme entre les différentes familles de coraux. Elle se situe dans une moyenne générale pour les mollusques, dont il importe de noter cependant que les types microstructuraux y étant beaucoup plus variés que chez les coraux, l'éventail des concentrations en composés organiques intra-squelettiques y est beaucoup plus ouvert.

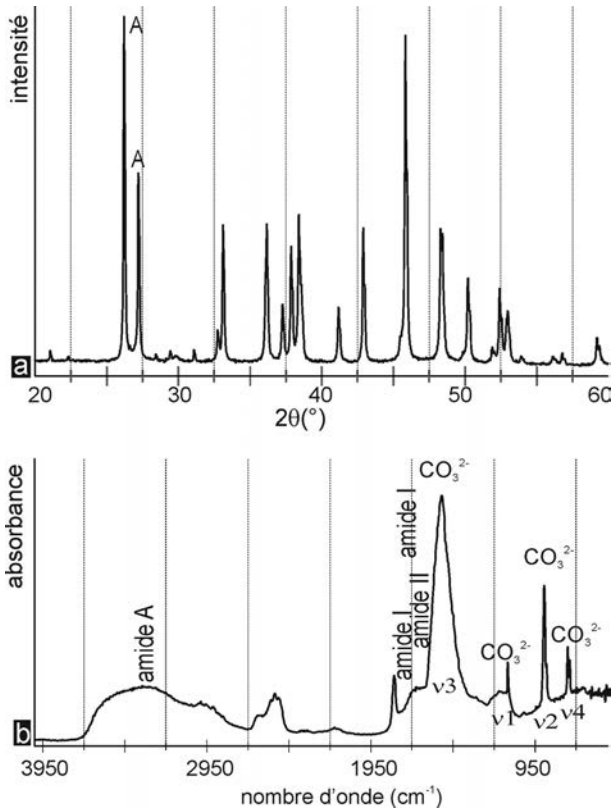


FIGURE 12 – La minéralogie aragonitique d'un squelette corallien (*Porites*) est déterminée par diffraction X (a) et spectrométrie infrarouge (b). La spectrométrie infrarouge permet en outre de détecter les composés organiques (amide).

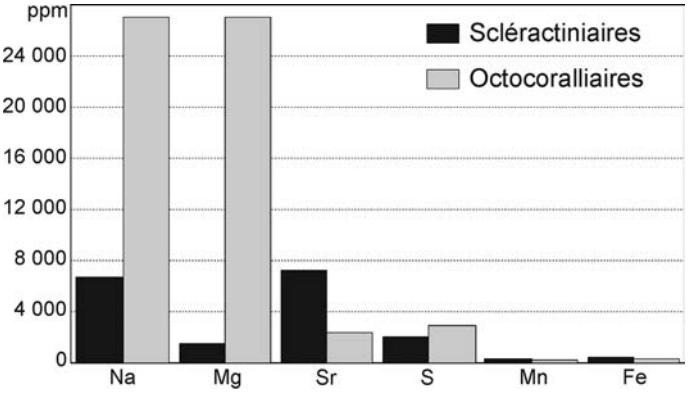


FIGURE 13 – Composition chimique élémentaire des squelettes calcitiques (Octocoralliaires) et aragonitiques (Scléractiniaires). Notez les différences importantes dans les teneurs en Mg et Sr, contrairement aux mollusques (Figure 4).

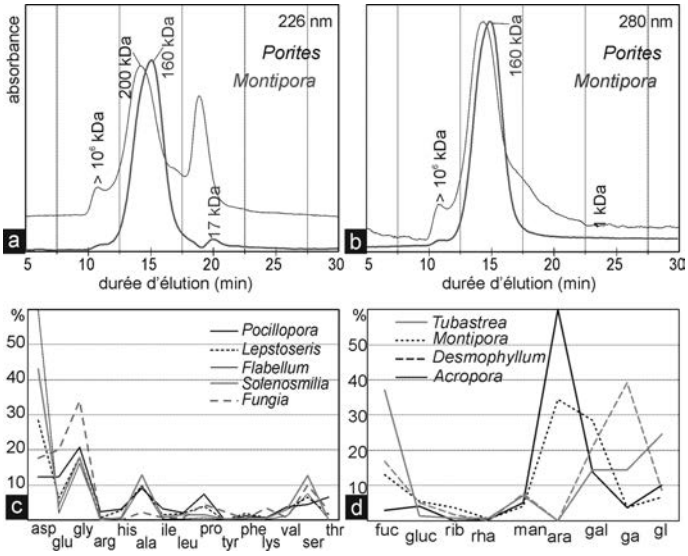


Figure 14 – Composition des phases organiques solubles de squelettes coralliens. (a-b) masses moléculaires des composés solubles détectés à deux longueurs d'onde différentes ; (c) teneurs en acides aminés ; (d) teneurs en sucres simples.

Sur le plan de la composition biochimique, la phase organique soluble que l'on peut extraire des squelettes a des poids moléculaires élevés (Figure 14a-b). Les composantes protéiques montrent des concentrations élevées en acides aminés acides (aspartique et glutamique) qui ont été notées de longue date [43, 44], mais une différence sensible peut être notée au sujet des sucres, notamment du groupe des polysaccharides sulfatés, beaucoup plus présents dans les structures coralliennes que dans les coquilles de mollusques (Figure 14).

Les lipides, rarement étudiés, sont présents dans la phase organique insoluble des polypiers coralliens [45] et de mollusques [46] (Figure 15). Comme pour toutes les analyses, les protocoles de préparation, d'extraction et d'analyses aboutissent à des résultats différents, rendant les comparaisons inter-laboratoires délicates. Cependant, les différences entre taxons témoignent de la complexité du mécanisme de biocristallisation dont les modalités sont encore loin d'être connues dans les détails.

Mais en tout état de cause ces résultats, aussi bien structuraux que biochimiques, sont d'une grande importance sur le plan méthodologique car ils montrent que les transformations *post-mortem* de ces structures coralliennes peuvent (et doivent) être analysées et interprétées sur les mêmes bases que celles des autres structures calcaires biogéniques.

À travers la diversité brièvement évoquée ci-dessus, c'est une donnée absolument générale que la composante minérale des calcaires biogéniques, malgré l'indéniable solidité qu'elle confère à ces structures (qu'elles aient un rôle essentiellement protecteur comme les coquilles, ou une fonction de support comme le polypier des coraux), comportent toutes (sans exception) une composante organique très finement distribuée dans l'ensemble de l'édifice calcaire.

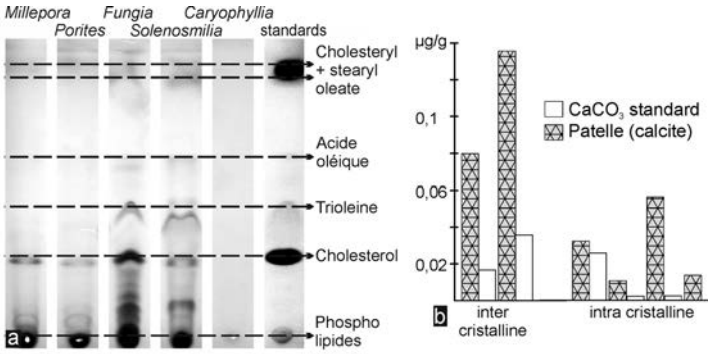


FIGURE 15 – Composition lipidique de squelettes carbonatés. (a) chromatographie sur couches minces des lipides extraits de squelettes coralliens [44] ; (b) teneurs en cholestérol de diverses fractions extraites avec divers protocoles, de la coquille d'un gastéropode marin [45].

2.3 Similitude des modalités de cristallisation des mollusques et coraux

Du point de vue des modalités de leur fossilisation, depuis les processus taphonomiques les plus précoces jusqu'à la diagenèse la plus poussée, le comportement des structures calcaires produites par les mollusques et les cnidaires calcifiants peut être analysé sur la base d'une organisation identique de leur structure minérale à petite échelle résultant de modalités de biominéralisation fondamentalement comparables. Dans les deux ensembles, qui constituent la plus importante contribution biologique à la formation des roches sédimentaires, les structures minéralisées sont édifiées par superposition des couches de croissance d'épaisseur micrométrique (Figures 1f-i, 10d-e) constituées de grains nodulaires de dimensions très largement infra-micrométriques (de 50 à 200 nanomètres de diamètre moyen environ).

2.3.1 Grains

À ces documents analytiques quelquefois paradoxaux, tels ceux qui suggèrent la superposition de la distribution des phases organiques et minérales [38, 47], la microscopie de force atomique (AFM) permettant l'observation à l'échelle infra-micrométrique apporte une explication de portée très générale. À cette échelle les strates de croissance d'épaisseur micrométrique se résolvent en unités dont l'observation en contraste de phase (au sens AFM) établit la structure composite : un nodule central essentiellement minéral de quelques dizaines de nanomètres de diamètre moyen, dont les régions périphériques comportent une concentration croissance de composés organiques et/ou de calcaire amorphe aboutissant à former un revêtement irrégulier entre grains voisins (Figures 16, 17).

Cette structure organo-minérale réticulaire décelable seulement à l'échelle nanométrique explique pourquoi la cartographie synchrotron des strates de croissance réalisée à l'échelle micrométrique produit des documents suggérant la superposition des phases minérale et organique. Dans chaque strate de croissance, la composante organique induit le développement de la composante minérale.

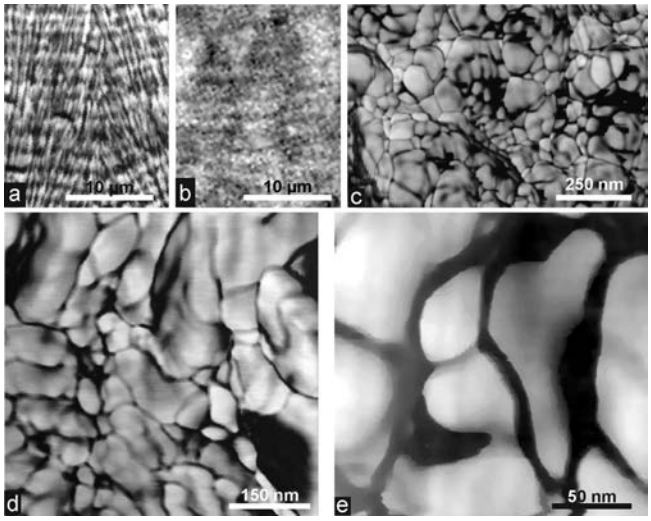


FIGURE 16 – Notion de nanostructure des structures calcaires d'origine biologique. (a-b) strates de croissance des fibres coralliennes dont la composante minérale est vue au microscope électronique à balayage (a) tandis que la distribution des polysaccharides sulfatés est cartographiée par la méthode XANES en rayonnement synchrotron (b) : notez la similitude générale de ces deux modes d'observation, concordance expliquée par les vues suivantes obtenues à la microscopie de force atomique ; (c) fibre de *Pavona* ; (d) fibre de *Caryophyllia* ; (e) fibre de *Merulina*. Dans tous les cas, la phase organique (gris à noir) est concentrée à la périphérie des grains nanométriques, expliquant qu'à une échelle supérieure on obtienne deux images semblables en observant le minéral ou la composante organique.

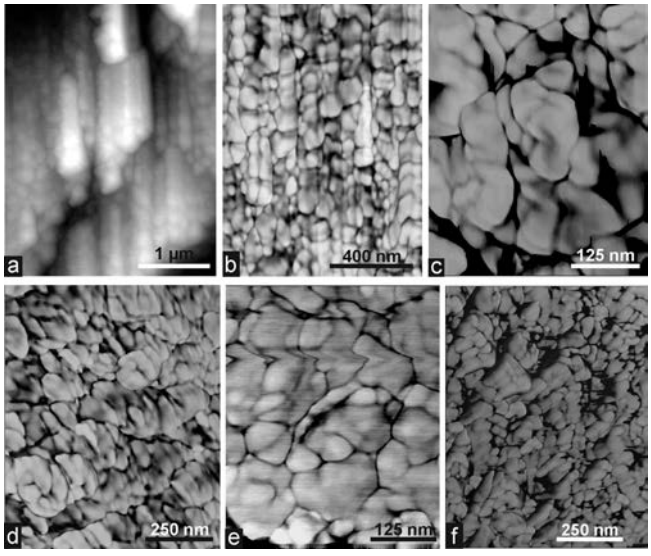


FIGURE 17 – Nanograins dans les coquilles de Mollusques. (a-b) couche prismatique calcitique de l'huitre perlière ; (c) couche aragonitique nacrée de *Modiolus* ; (d) couche aragonitique lamellaire croisée d'une porcelaine ; (e) couche prismatique calcitique de *Concholepas* ; (f) couche nacrée d'un bivalve d'eau douce (*Unio*).

Cette organisation infra-micrométrique des matériaux calcaires d'origine biologique est une propriété absolument générale [27] qui suggère une similitude des processus de biominéralisation et c'est évidemment à cette échelle que se situent les observations maintenant nécessaires pour les comprendre. Cette similitude structurale à l'échelle nanométrique ne doit pas dissimuler que dans chaque cas, c'est un ensemble biochimique spécifique (au sens propre du terme) qui réalise ce phénomène. C'est aussi à ce niveau qu'interviennent les processus d'altération du matériel constituant aussi bien les coquilles de mollusques que les polypiers coralliens.

3 L'altération des structures calcaires minéralisées biogéniques

Une première considération doit être présente à l'esprit de l'observateur face à ces vestiges plus ou moins anciens quand il s'agit d'utiliser leur état actuel avec l'objectif de contribuer à la reconstitution des paléogéographies, c'est-à-dire établir la place et le rôle de ces organismes dans leur environnement. Les processus taphonomiques et plus généralement diagénétiques se développent sur le long terme, pouvant débuter dans le milieu de vie lui-même (sans nécessité d'enfouissement), se poursuivre sur le site d'enfouissement parfois fort éloigné du milieu de vie et continuer encore au cours de l'histoire géologique et des processus affectant les strates sédimentaires dans laquelle les vestiges d'organismes (le plus souvent les parties minéralisées) deviennent des fossiles.

Dans ce schéma général, coraux et mollusques illustrent (avec pas mal d'exceptions dans les deux cas) l'opposition entre organismes fixés et libres. Les coraux sont majoritairement des organismes solidement fixés sur leur substrat et les modifications de leurs polypiers interviennent le plus souvent à l'endroit ils ont vécu. Seuls des événements mettant en jeu des énergies considérables peuvent fragmenter ces structures très résistantes, et entrainer des transformations se déroulant dans un environnement distinct du milieu de vie. Il est vrai que cette éventualité est assez fréquente dans certaines régions où typhons et cyclones peuvent fragmenter violemment les édifices de la zone marine superficielle, même les plus solides, et accumuler les débris dans les lagons adjacents ou sur les pentes externes de la construction. Outre le fait qu'il existe un nombre appréciable d'espèces coralliennes libres, on doit donc garder à l'esprit le schéma général des possibilités d'évolution *post-mortem*.

Pour la majorité des mollusques au contraire, (sauf ceux qui sont fixés solidement à leur substrat, telles les huitres par exemple), le déplacement *post-mortem* est la règle dans les régions littorales où de forts courants peuvent exister. Sur les côtes de la Manche (région de Roscoff) des cartes de la distribution des coquilles de mollusques (et autres invertébrés) ont été dressées et révèlent que les coquilles se répartissent de façon très différente des cartes de distribution des mêmes espèces vivantes [48]. En tout état de cause, une transposition directe des caractéristiques structurales ou chimiques de l'objet fossile en termes de propriétés de son milieu de vie est évidemment sujette à caution.

On conçoit donc que les multiples propriétés spécifiques résultant des particularités du mode de formation de ces structures calcaires biogéniques fossiles contribuent

à rendre complexes l'investigation et plus encore l'interprétation. Cette complexité constitue une riche source potentielle d'information sous réserve d'une analyse prenant en compte de façon réaliste les propriétés sous-jacentes à leur simple apparence macroscopique. Les données réunies dans ce chapitre visent donc à attirer l'attention sur les différents niveaux d'analyse utiles, passant progressivement des observations macroscopiques immédiates aux caractérisations microstructurales et chimiques permettant de saisir au plus près le déroulement des processus d'altération / recristallisation dont chaque fossile constitue l'aboutissement.

3.1 Altération macroscopique et fragmentations croissantes : conjonction des multiples causes de disparition des structures minéralisées biogéniques

La solidité apparente d'une coquille n'est nullement une garantie de sa préservation même en milieu parfaitement calme. Différents organismes utilisent ces structures solides comme logement, y creusant des réseaux de cavités qui constituent des facteurs de fragilisation [49, 50].

Les éponges du groupe des Cliones (Figure 18a-c), des vers (Figure 18d-e) ou certaines espèces de bryozoaires (Figure 18f), représentent le premier facteur de disparition des coquillages les plus résistants. Leur action se poursuit, à une échelle dimensionnelle inférieure (mais non moins efficace), par l'intervention d'organismes (algues filamenteuses ou champignons) foreurs de galeries ramifiées qui peuvent achever la destruction complète des débris, toujours sans aucune action physique du milieu. Cette fois, ce n'est plus la nécessité de trouver un logement qui est en cause, mais la recherche de nutriments. Nous avons vu que la formation de toutes ces structures minéralisées est sous le contrôle de composés organiques distribués jusqu'à une très petite échelle dans la totalité de la composante minérale. Dans les milieux oligotrophes que constituent les sédiments calcaires péri-récifaux, cette phase organique intra-squelettique est exploitée par ces organismes dotés de très efficaces capacités de dissolution du calcaire. La Figure 10g montrant la cristallisation calcitique développée dans une de ces galeries de diamètre micrométrique, creusée précisément dans la région de minéralisation initiale de la cloison corallienne (là où la concentration de phase organique minéralisante est la plus élevée (Figure 10f, voir aussi [51]), constitue également le premier exemple de l'importance d'une prise en considération de la nature organo-minérale pour la compréhension de l'état de tout coquillage au sens large, car aucune exception n'a été trouvée parmi les Invertébrés à ce contrôle biologique de la minéralisation calcaire.

Tableau 1- Essai de classification des agents taphonomiques d'origine biologique en milieu marin.

Destructeurs internes	**(perforants)**
microperforants	algues, champignons, bactéries
macroperforants	éponges (cliones)
	bivalves (lithophages)
	cirripèdes (Lithotrya)
	sipuncles (vers non segmentés)
	polychètes
Destructeurs externes	**(brouteurs)**
	scaridés (poisson perroquet)
	poisson ballon
	pagures (Aniculus)
	patelles
	oursins
	chitons

S'ajoutant aux facteurs physiques de l'hydrodynamisme, la contribution d'organismes très variés (Tableau 1) détermine la fragmentation puis la réduction granulométrique des structures minéralisées biogéniques, même les plus solides. Elle est à la base de la formation des sables calcaires, qui deviennent finalement les boues extrêmement fines qui vont se déposer dans les secteurs où la dynamique des eaux le permet. Selon la proportion de sédiments argileux qui peuvent se déposer concomitamment en fonction des conditions climatiques auxquelles sont soumises les aires continentales voisines, ce sont des calcaires purs très blancs, caractéristiques des domaines péri-récifaux de zones arides, ou des calcaires plus ou moins marneux qui peuvent se former.

Les modifications ne se réduisent cependant pas à la destruction par les perforants, les brouteurs ou les actions mécaniques. Divers envahisseurs se développent aussi sur les organismes qui flottent et dérivent après leur mort, tels les céphalopodes. On trouve ainsi sur les coquilles de spirule et de nautile échouant sur les plages, des bryozoaires et des cirripèdes (Figure 18h) [52-55]. Des dépôts probablement bactériens se développent sur la couche foliée calcitique alors que l'animal (ici une coquille Saint-Jacques) est encore vivant (Figure 18i), mais on peut y observer également des spicules d'éponges (Figure 18j) [56].

Divers organismes encroûtants contribuent aussi à la modification des propriétés physico-chimiques des squelettes calcaires des coraux [57, 58] (Figure 19).

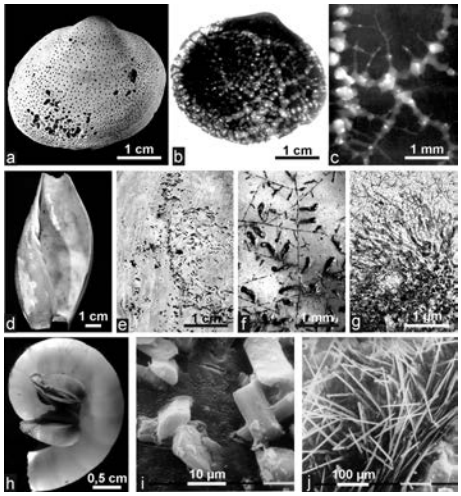


FIGURE 18 – (a-c) perforations dues à des éponges de type Cliones : (a) surface externe de la valve ; (b-c) radiographie montrant la continuité des galeries ; (d-e) perforations dues à des vers, et à des bryozoaires (f) ; (g) galeries de champignons et/ou d'algues dans une coquille de mollusque ; (h) cirripèdes fixés sur une coquille de spirule ayant dérivé en mer ; (i) cristallisations secondaires d'origine probablement bactérienne sur une coquille de *Pecten* ; (j) spicules d'éponges dans un test de *Pecten* [56].

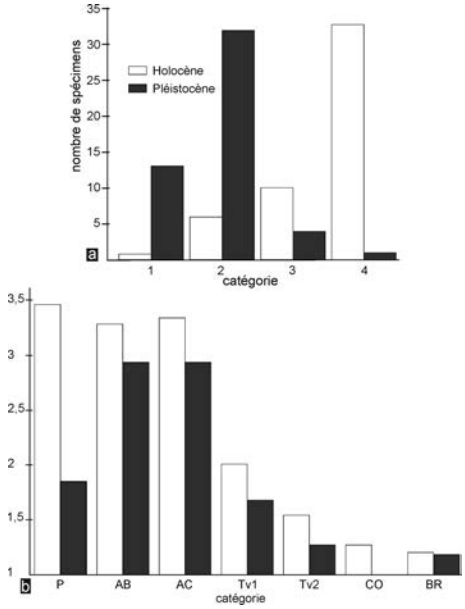


FIGURE 19 – Agents taphonomiques des coraux (*Acropora*) des Bahamas. (a) contribution des perforants ; (b) comparaison des abondances des agents taphonomiques sur les coraux (organismes et facteurs physiques) (P = perforants ; AB = abrasion ; AC = algues coralines ; Tv1 = tubes de vers de diamètre inférieur à 1 mm ; Tv2 = tubes de vers de diamètre supérieur à 1 mm ; CO = coraux ; BR = bryozoaires) (d'après [57]).

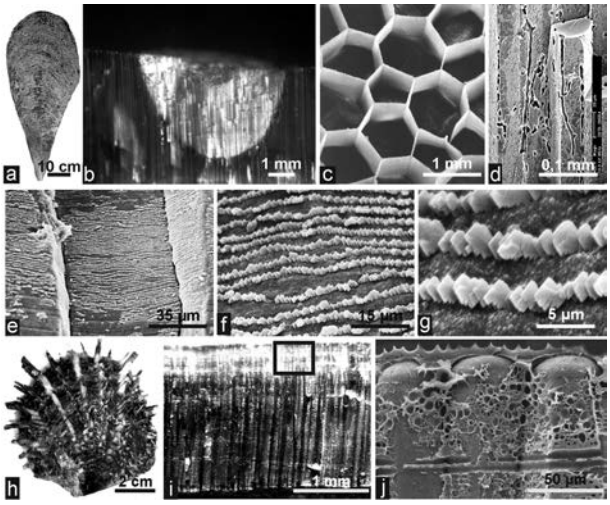


FIGURE 20 – Dégradation précoce des enveloppes organiques des composants microstructuraux. (a-d) altération des gaines organiques des prismes chez *Pinna nobilis* (Méditerranée) ; (e-g) processus de recristallisation dans les strates de croissance des prismes ; (h-j) dégradation des enveloppes organiques à la partie sommitale des prismes d'une *Pinctada margaritifera* (Polynésie).

3.2 Causes intrinsèques d'altération des structures minéralisées biogéniques : enveloppes des unités microstructurales et phases organiques minéralisantes

Les composés organiques qui sont mis en jeu au cours du processus de biominéralisation sont traditionnellement séparés en deux groupes selon leurs rapports avec la phase minérale. On réunit sous le terme « enveloppes » ceux qui sont localisés *autour* des unités minérales, dont ils déterminent la forme. À la surface externe des coquilles ils se trouvent donc directement exposés au milieu ambiant et subissent les premiers ses effets.

Chez les mollusques il est courant de considérer que le périostracum, très fine membrane organique provenant de la bordure du manteau (sillon extra-palléal), joue un rôle protecteur vis-à-vis de l'environnement en plus de sa fonction dans les stades initiaux de la minéralisation de la coquille. Ce rôle éventuel est limité aux régions les plus distales de la coquille (proches de la bordure de croissance), car le plus souvent cette membrane organique disparait rapidement. Elle jouerait même plutôt un rôle attractif pour les multiples organismes capable de la dégrader, amorçant ainsi un processus qui se poursuivra plus ou moins rapidement selon les caractéristiques microstructurales de la coquille.

Ainsi sur cette coquille de *Pinna nobilis* (Figure 20a-b) on peut observer dans la couche externe de la coquille une décoloration de secteurs isolés. Chez cette espèce la couche externe est formée de prismes calcitiques perpendiculaires à la surface externe, et particulièrement gros. Ils sont normalement entourés d'une gaine organique (Figure 20c) colorée en rouge par un pigment caroténoïde auquel est due la couleur de cette grande espèce méditerranéenne. Dans la région blanchie, dont l'aspect hé-

misphérique montre qu'elle a visiblement progressé à partir d'un point central de la surface externe, les gaines (Figure 20d) ont disparu et les prismes apparaissent libres entre eux. On notera que non seulement les prismes sont corrodés par des perforants, mais que dans les strates de croissance (parallèles à la surface externe) un processus de recristallisation a commencé (Figure 20e-f), générant des unités calcitiques caractérisées par leur forme rhomboèdrique (ce qui ne se voit jamais dans les biominéraux originels). Sur une coquille de *Pinctada margaritifera* (l'huître perlière, Figure 20h) un phénomène de dégradation des enveloppes prismatiques est également en cours, décelable macroscopiquement par le changement de couleur de la zone affectée à la surface externe de la coquille, mais mieux visible en microscopie électronique montrant qu'à la partie supérieure de ces prismes (l'extérieur de la coquille) les gaines organiques qui les entourent ont déjà été profondément altérées.

Sur des spécimens plus anciens, la diagenèse se poursuit. Ainsi les membranes organiques entourant les tablettes de nacre d'un bivalve peuvent être visibles, mais elles ont été minéralisées en aragonite [59].

3.3 Dégradation des composés organiques à l'intérieur des unités microstructurales

Plusieurs décennies de recherche ont bien établi que loin d'être de simples cristaux comme leurs propriétés optiques ont longtemps conduit à le croire, les unités microstructurales formant les « coquillages » contiennent une phase organique associée à très petite échelle à la phase minérale. Du point de vue des modalités d'évolution de la structure organo-minérale granulaire commune à toutes les structures calcaires biogéniques, une simple remarque met en évidence l'importance de la présence de cette phase organique. Nous avons vu qu'elle constitue un élément d'attraction pour les organismes perforants endobiontes, mais il faut également noter qu'une concentration de 3 % *en poids* de matériel organique correspond à un *volume de* presque 10 % de la structure (en admettant une densité moyenne de 1 pour cette composante organique et de 2,8-2,9 pour la calcite et l'aragonite respectivement), avec de grandes variations selon les groupes d'organismes et les types microstructuraux. Lorsque la phase organique est disparue la surface réactive que la phase minérale offre aux mécanismes régissant la dissolution / recristallisation est donc infiniment supérieure à la surface externe de l'unité microstructurale elle-même. Sur le plan géochimique, les mesures effectuées sans prise en compte des conséquences de cet état de chose comportent donc nécessairement des incertitudes que les traitements statistiques ne peuvent en aucun cas rectifier.

Aucun « coquillage » n'échappe à cette évolution biochimique précoce de sa structure minéralisée, comme le montre l'étude de la solide coquille du *Concholepas concholepas*, gastéropode abondant sur les côtes occidentales de l'Amérique du Sud où il constitue le support d'investigations relatives aux évolutions actuelles de la température du Pacifique. De multiples méthodes biochimiques permettent de suivre avec précision le processus de dégradation de la phase organique des coquilles par la réduction des masses moléculaires (Figure 21a-f), ou par l'évolution des proportions d'acides aminés. On peut noter que dans cette phase organique intra-coquillière, dont la complexité apparait de plus en plus élevée à mesure que les investigations gagnent en

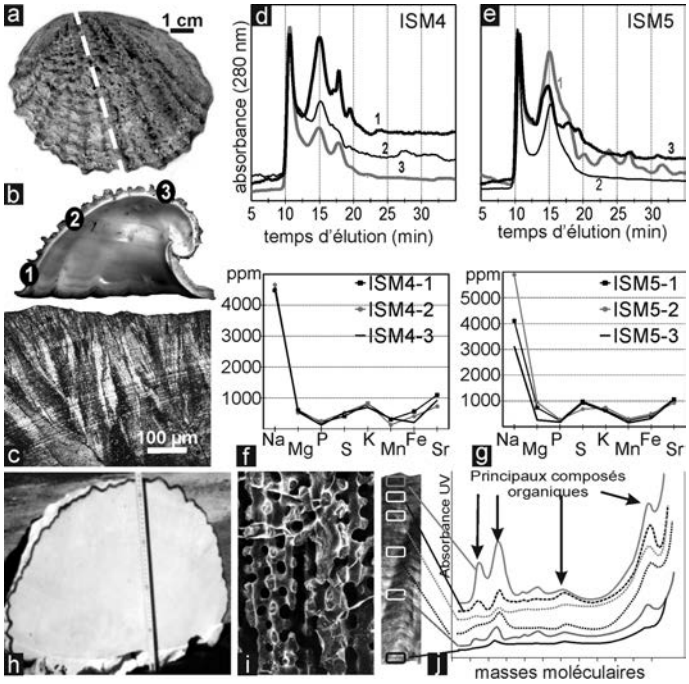


Figure 21 – Dégradation précoce des constituants organiques des coquilles et coraux sur des organismes encore vivants. (a-b) vue externe (a) et section (b) de *Concholepas* ; (c) surface polie de la couche calcitique prismatique et stries de croissance ; (d-e) dégradation des phases organiques solubles dans les trois zones de deux spécimens différents : les masses moléculaires les plus élevées sont à gauche des graphes ; (f-g) concentrations en éléments mineurs des mêmes spécimens ; (h) section d'une colonie de *Porites* (hauteur 45 cm environ) ; (i) micromorphologie montrant la porosité originelle du squelette ; (j) évolution des masses moléculaires de la matrice organique soluble extraite de la partie supérieure de la colonie (environ 20 ans, d'après la radiographie à gauche).

précision, les différentes composantes ont des modalités d'évolution distinctes, indices supplémentaires de leurs relations spécifiques avec la composante minérale à laquelle elles sont associées à diverses échelles.

Chez les coraux (Figure 21g-j), la croissance verticale du squelette se réalise par l'activité minéralisatrice de polypes dont la hauteur propre est généralement de quelques millimètres seulement (Figure 21g), ce qui met presque immédiatement le polypier calcaire en contact avec l'eau. Cette situation entraîne la dégradation de la phase organique intra-squelettique. Une étude chromatographique de cette composante organique dans un carottage effectué dans une colonie de *Porites* encore vivante révèle la réduction accentuée des principaux groupes moléculaires dans les deux premiers décimètres proches de la surface, soit environ les quinze premières années en se basant sur le nombre de zones squelettiques denses (Figure 21e-f).

3.4 Évolution de la phase minérale : recristallisation ou dissolution

Les conditions d'enfouissement jouent un rôle décisif dans les deux principales modalités d'évolution du squelette corallien : celles qui permettent une évolution lente au cours de laquelle les structures fibreuses peuvent évoluer sur le plan minéralogique (passage de l'aragonite initiale à la calcite : Figure 22) et celles qui déterminent une complète dissolution de l'aragonite, aboutissant à la formation d'un espace vide conservant la forme du squelette corallien (moule en creux), lequel se trouve ensuite comblé par une cristallisation de calcite dont les cristaux n'ont aucune relation avec les microstructures initiales. Sur le plan paléontologique ces deux résultats sont essentiellement différents : dans le premier cas une certaine identification taxonomique est encore possible, tandis qu'elle est très aléatoire dans le second.

La relation entre concentration en composés organiques et intensité de l'envahissement par les endobiontes et la dissolution consécutive est bien illustrée par le comportement des deux régions fondamentales constitutives de tous les polypiers de scléractiniaires : la zone de minéralisation initiale, riche en composés organiques (Figure 10f) et les zones fibreuses latérales [60, 61].

Chez des coraux dont les cloisons présentent une bordure distale avec des dentelures caractéristiques de la structure trabéculaire simple (Figure 22a-c) l'observation en microscopie électronique montre les régions axiales des trabécules visiblement dissoutes (Figure 22d). La distribution du calcium et du strontium par microanalyseur ionique révèle que dans ces régions axiales, le strontium est pratiquement absent (Figure 22g – zones axiales noires), alors que la même trabécule examinée en calcium est entièrement positive (Figure 22h – blanche). La microscopie électronique montre que ces zones calcitiques sont formées de cristaux irrégulièrement imbriqués (Figure 22e-f). C'est donc une véritable dissolution qui est intervenue dans la région axiale de la trabécule, suivie par une cristallisation de calcite sparitique, ne conservant donc aucun rapport avec les composants initiaux de ces axes trabéculaires (minéralogie initiale aragonitique et microstructure granulaire). C'est un résultat important pour les mesures chimiques ou isotopiques dans lesquelles ces régions pourraient se trouver impliquées.

Dans les fibres entourant ces axes calcitisés s'est déroulé un processus différent, une véritable recristallisation aragonite / calcite pouvant donc comporter une certaine préservation microstructurale. Celle-ci est bien décelable dans la disposition radiaire des longues unités irrégulières bien visibles au MEB (Figure 22i) dans lesquelles subsistent encore des vestiges des fibres aragonitiques originales (flèches noires). L'importance d'une observation microstructurale détaillée préalable aux mesures physiques ou chimiques est attestée par les Figures 22j-k, la première présentant l'aspect d'une cloison de type trabéculaire au microscope optique, structure si bien observable qu'à ce grandissement on pourrait la considérer comme parfaitement apte à fournir des valeurs chiffrées fiables alors que, sur une lame mince assez fine pour observer le détail de la cristallinité, la microscopie en lumière polarisée révèle bien la dualité microstructurale décrite ci-dessus.

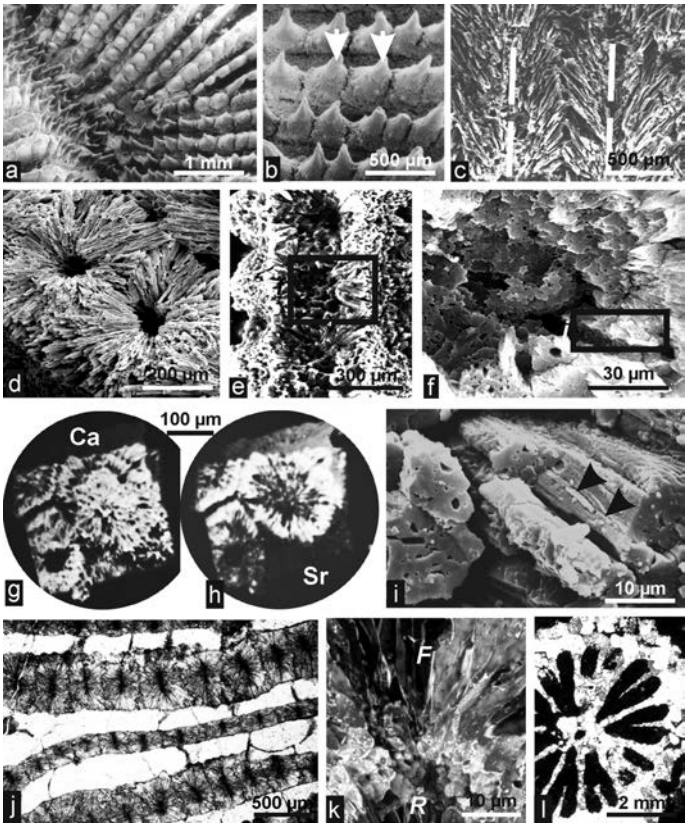


Figure 22 – (a-b) bordure distale d'une cloison formée de trabécules simples, reconnaissables à leurs extrémités régulièrement coniques ; (c) coupe longitudinale de deux trabécules montrant les faisceaux fibreux radiaires orientés vers le haut ; (d) trabécules fracturées montrant leur axe dissous ; (e-f) en profondeur, les microcristaux de l'axe trabéculaire sont recristallisés et irrégulièrement imbriqués ; (g-h) cartographie au microanalyseur ionique (CAMECA SMI300) du calcium et du strontium dans un axe trabéculaire en cours de recristallisation (cliché R. Dennebouy et G. Slodzian, « Physique des solides », Université Paris-Sud) ; (i) aspect des fibres en cours de recristallisation montrant des vestiges de l'aragonite initale (flèches) ; (j-k) coupe de cloisons dont l'axe est recristallisé (R) et les fibres préservées (F) ; (l) coupe d'un corallite dont la morphologie est conservée malgré une complète dissolution et remplissage secondaire par de la calcite.

Très fréquemment, quand la structure corallienne dans son ensemble a été enfouie dans un sédiment dans lequel une circulation d'eau s'est longtemps poursuivie, c'est l'ensemble de la colonie qui a été dissoute et la cristallisation sparitique s'est développée à sa place, ne laissant subsister aucun élément initial (Figure 22l).

L'évolution de la phase minérale qui a commencé du vivant de l'organisme se poursuit donc après sa mort. La variété des modifications est grande : on peut ainsi constater que la microstructure semble intacte, avec ou sans modification de la minéralogie, et que la minéralogie n'a pas changé mais la microstructure a été altérée. Ainsi la recristallisation d'une aragonite fibreuse en une aragonite toujours fibreuse, mais secondaire, a été maintes fois signalée chez les coraux. Le changement de minéralogie le

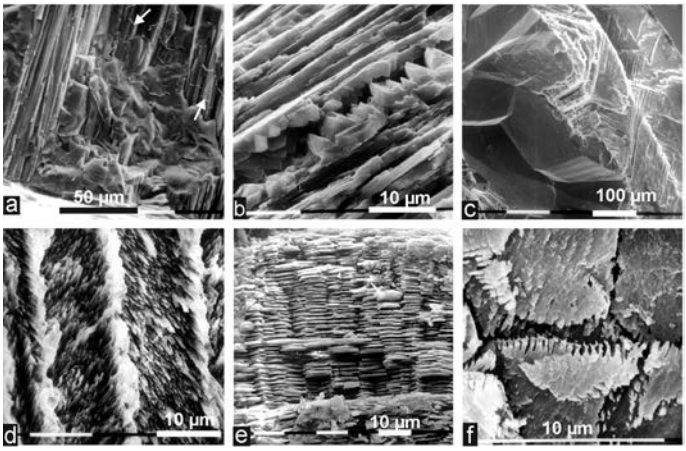


FIGURE 23 – Altérations des microstructures de mollusques. (a) fracture montrant la structure prismatique calcitique altérée et des filaments organiques (champignons ?), *Pinna* du Pleistocène ; (b) couche foliée calcitique montrant des cristallisations secondaires dans une huitre du Pléistocène de Grèce ; (c) cristaux calcitiques secondaires dans la couche lamellaire croisée initialement aragonitique d'une *Natica* (Pléistocène de Grèce) ; (d) couche lamellaire croisée aragonitique dans laquelle les limites entre lamelles sont épaissies et recristallisées, *Concholepas* du Pléistocène du Chili ; (e) nacre non altérée à l'échelle microstructurale dans une *Gibbula* du Pleistocène de Grèce ; (f) tablettes de la couche nacrée, aragonitiques, mais disjointes par la diagenèse, dans une ammonite du Callovien.

plus courant est celui de la transformation de l'aragonite, forme réputée peu stable, en calcite. Ces altérations peuvent affecter tout le squelette, ou au contraire être très locales (Figure 23). Des transformations de couches aragonitiques en chlorite ou silice sont également connues, toutes les couches d'un même spécimen étant inégalement affectées par le processus [62, 63]. À noter que malgré ces changements majeurs, la morphologie des échantillons est bien conservée et permet leur identification taxonomique.

3.5 Altérations de la composition biogéochimique

Même dans le cas de l'absence visible de changement de la minéralogie ou des microstructures, la composition des phases minérales et organiques est altérée. Ces modifications commencent au cours du vivant de l'organisme, notamment dans les zones squelettiques les plus anciennes (Figure 21), et les composants organiques semblent plus fragiles que le minéral.

La conservation de la minéralogie sur un fossile ne signifie pas que la composition chimique élémentaire soit originelle. En effet, la perte des composants organiques est « compensée » par une minéralisation accrue : nous avons vu que les enveloppes entourant les unités microstructurales peuvent être remplacées par du minéral, seul moyen d'assurer la cohésion du squelette. Mais les matrices organiques présentes à l'intérieur de ces unités microstructurales sont également affectées par la diagenèse. Généralement, il y en a moins dans le fossile que dans le spécimen actuel correspondant, comme le montrent les spectres en spectrométrie infrarouge [27] ou les analyses thermogravimétriques (Figure 24).

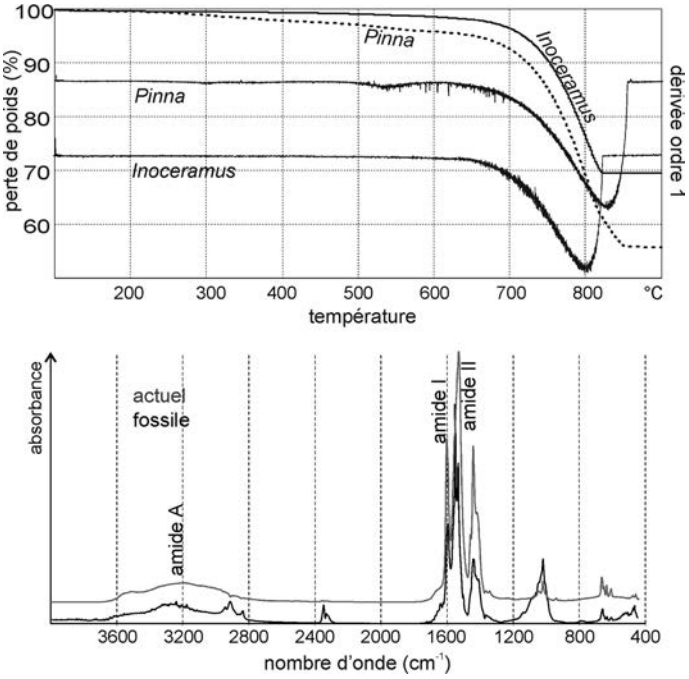


Figure 24 – Modifications de la composition de couches calcitiques prismatiques de bivalves. (a) thermogrammes d'un spécimen actuel (*Pinna*) et d'un fossile (Inocérame) montrant la moindre abondance des composés organiques et l'altération de la composition chez le fossile ; (b) courbes de spectrométrie infrarouge de coquilles de patelles, montrant les modifications du fossile, pourtant âgé de quelques dizaines de milliers d'années seulement.

Mais cette diminution n'est pas la seule modification. Des analyses des masses moléculaires, de l'acidité de ces matrices montrent des changements importants, confirmés par les analyses de la composition en acides aminés ou en sucres (Figure 25). Généralement, les petites masses moléculaires sont plus abondantes chez les fossiles, alors que les masses élevées tendent à disparaître (Figure 25a). Cette fragmentation se retrouve également pour l'ADN des os, ce qui rend son attribution difficile.

La comparaison des matrices organiques insolubles et solubles montre que leur comportement au cours de la fossilisation n'est pas identique (Figure 26). Deux conceptions s'affrontent à ce sujet. La matrice insoluble, majoritairement composée de lipides, est plus résistante que la matrice soluble. Cependant, la matrice soluble, intracristalline mais aussi présente dans les enveloppes, serait mieux conservée car « protégée » par le minéral dans lequel elle est englobée. En fait, la meilleure conservation de l'une ou l'autre de ces matrices dépend de leurs compositions et structures initiales, de leurs positions dans le squelette, et des conditions de fossilisation. Ainsi, deux couches d'une même coquille réagiront de façon différente. L'un des cas les plus classiques est celui des Inocerames, ou *Trichites*, dont la couche prismatique calcitique est généralement la seule conservée, la couche nacrée ayant disparu. En l'état actuel des données, il n'est pas possible de prédire le comportement de ces matrices.

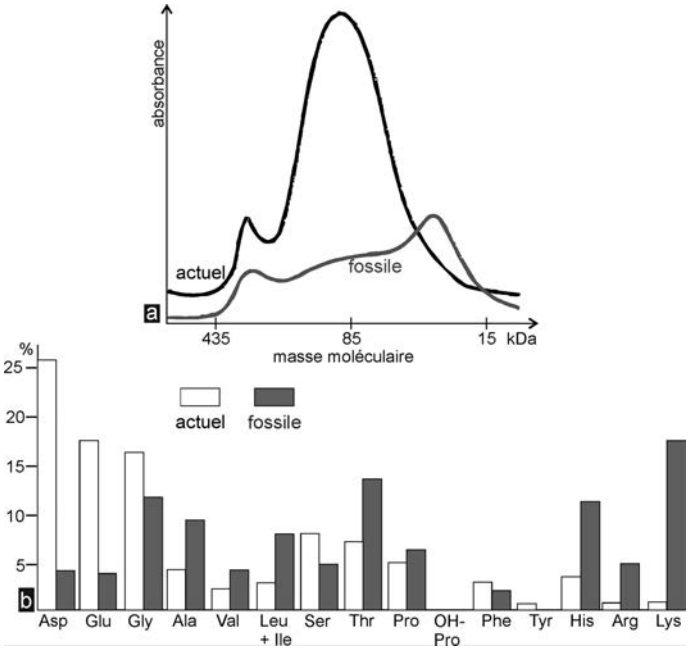


FIGURE 25 – Modifications des matrices organiques dans un squelette *d'Acropora* du Pléistocène [64]. (a) profils d'élution des masses moléculaires de la phase soluble, montrant une diminution de quantité et des changements de qualité ; (b) composition en acides aminés de cette même matrice organique soluble.

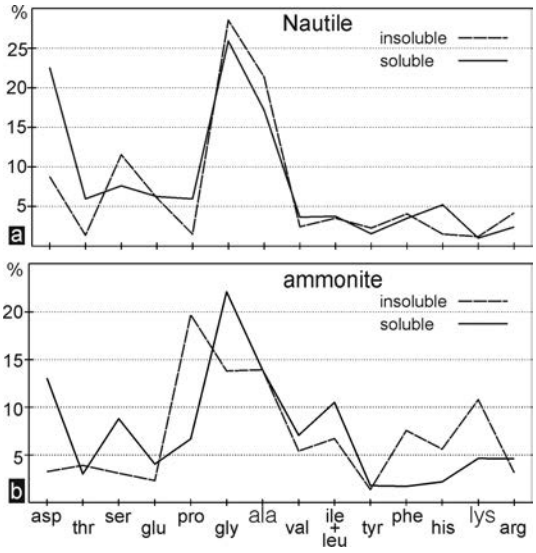


FIGURE 26 – Composition en acides aminés de la paroi externe aragonitique de deux Céphalopodes fossiles : un nautile du Lutétien de France (a), une ammonite du Callovien de Pologne (b) [65].

La fragilité des composants organiques des squelettes calcaires ne doit pas conduire à négliger des altérations moins visibles, mais néanmoins présentes. Non seulement les compositions chimiques élémentaires sont affectées par les processus taphonomiques, mais les rapports isotopiques le sont également. Sans que la minéralogie soit modifiée, la recristallisation de l'aragonite biogénique en une aragonite secondaire est difficile à détecter, ce qui rend difficile la validation des datations ou des conditions paléoenvironnementales à partir de ces données [66]. L'importance de la localisation des analyses par rapport aux microstructures, largement mise en évidence sur les spécimens frais [67-69], est encore plus critique pour les spécimens fossiles [70].

4 Taphonomie expérimentale

Un grand nombre d'expériences a été réalisé au cours des années 1960-1970. La plupart d'entre elles concerne les mollusques, soumis à des températures et/ou des pressions élevées pour simuler la diagenèse [71-73]. Des modifications plus ou moins importantes de structure, de minéralogie et de composition ont été décrites. Malheureusement, ces conditions ne se retrouvent guère dans les milieux sédimentaires naturels.

Des dissolutions expérimentales réalisées en laboratoire dans des conditions normales de température ont mis en évidence des modifications de la composition chimique élémentaire sans changement de minéralogie [74, 75]. Des altérations similaires avaient déjà été observées sur des coquilles fossiles [76]. L'importance des micro-organismes dans la détérioration des tests de mollusques a été démontrée en laboratoire : les coquilles mises dans un bac stérile sont deux fois moins attaquées que celles dans un bac non stérile, toutes conditions identiques par ailleurs. Les taux de dissolution diffèrent lorsque les structures sont « protégées » par des niveaux de matière organique, comme la nacre par exemple [77]. Quelques tentatives ont été effectuées pour altérer de façon préférentielle les matrices organiques, en utilisant des enzymes à large spectre ou au contraire très spécialisées [78, 79]. Ces expériences, dont la finalité était de mieux comprendre les rapports topographiques entre composantes organiques et minérales, ont mis en évidence la complexité de l'interprétation des résultats. En effet, même en utilisant des milieux tamponnés, la présence de liquide entraine une certaine dissolution. L'étude du mécanisme de perforation de certains mollusques (*Murex*, *Natica*, notamment), a mis en évidence l'importance des agents chimiques : acide, chélateurs, enzymes contribuent à la dissolution [80].

Les altérations peuvent également être suivies en milieu naturel. Pour des raisons pratiques, les milieux littoraux sont favorisés. La comparaison des valves de *Mytilus* soumises à différents milieux sédimentaires marins pendant des périodes allant jusqu'à un an montre des altérations de surface, de la couleur et du lustre. Mais ces caractéristiques visuelles ne sont pas les seules atteintes par la diagenèse. À une autre échelle, la microstructure des couches coquillières et les rapports isotopiques habituellement utilisés pour les reconstitutions des environnements anciens ont été également affectés, qu'il s'agisse de coraux ou de mollusques [70, 81-83].

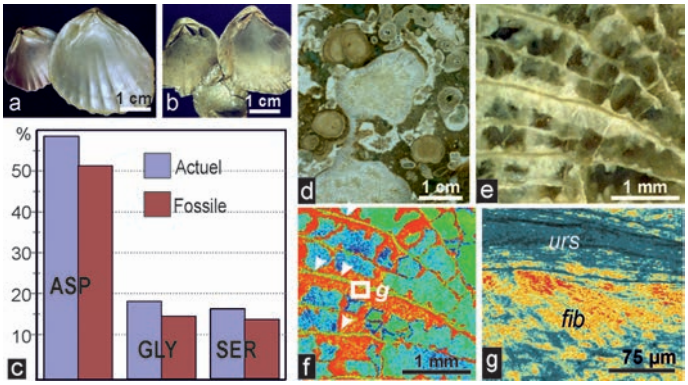


Figure 27 – Exemples de processus taphonomiques favorables ayant produit des fossiles très bien préservés. (a-c) trigonies (lollusques lamellibranches) du Crétacé possédant encore une quantité appréciable des acides aminés impliqués dans les phases organiques minéralisantes ; (d-g) facies construit triasique, Norien inférieur (environ 200 millions d'années) (d-e) dans lequel les structures fibreuses des cloisons contiennent encore des polysaccharides sulfatés (f) alors que la zone médiane en est dépourvue : notez en (g) le début de dissolution atteignant les structures fibreuses elles-mêmes (*urs* = Urseptum [= zone médiane] ; fib. = région fibreuse de la cloison au contact de la zone médiane).

5 Conclusions

Les recherches des vingt dernières années ont donc fait considérablement évoluer notre appréciation de la complexité des structures calcaires d'origine biologique. La diversité des microstructures et des composantes biochimiques associées jusqu'aux échelles nanométriques forme un contexte établissant à l'évidence que, tout comme pour les vertébrés, l'analyse d'un seul critère est très insuffisante pour estimer l'impact des modifications dues à leur enfouissement puis leur fossilisation. L'évaluation de la qualité de la conservation d'un échantillon est encore trop souvent basée sur la facilité avec laquelle l'échantillon est identifié, c'est à dire sur sa morphologie. Or il n'y a aucune règle permettant actuellement de corréler l'état des divers critères morphologiques, minéraux et biogéochimiques dans un fossile. Qu'il s'agisse de mesures à finalité chronologique, environnementale ou paléoanthropologique, la mise en évidence des modifications introduites par la séquence des événements *post-mortem* est important pour évaluer leur incidence sur les résultats chiffrés et les biais potentiels introduits dans les interprétations.

La nécessité de ces contrôles préalables est d'autant plus évidente que, contrairement à une vue encore largement répandue, les altérations physiques, chimiques ou biochimiques n'obéissent nullement à une logique linéaire basée sur le temps écoulé depuis le passage du spécimen dans le domaine sédimentaire. La Figure 27 présente ainsi deux spécimens fossiles d'âges très anciens dans lesquels les caractéristiques microstructurales et les composantes biochimiques ont été préservées avec une qualité qui dépasse de loin celle de bien des matériels plus récents.

En ce sens, comme il a été maintes fois souligné, il est indéniable que les processus initiaux s'avèrent des facteurs d'importance primordiale dans le statut final des spécimens. Les moyens actuels d'investigation renouvellent l'approche analytique de

ces transformations, permettant ainsi d'envisager l'obtention de résultats à la fois diversifiés et beaucoup plus fiables par la reconstitution cohérente des contextes dans lesquels s'est déroulée la suite des événements diagénétiques.

Enfin, n'oublions pas que les modifications continuent alors même que le spécimen a été collecté et mis en collection. Les cas les plus connus sont les fossiles pyriteux, qui finissent généralement en un petit tas de poussière, mais soumises à un air trop sec et des températures un peu trop élevées, les coquilles se fendent. Si les conditions de conservation des collections tiennent compte de cet état de fait pour les objets « culturels », l'environnement est généralement moins contrôlé lorsqu'il s'agit de fossiles animaux.

Références

[1] G.C. Cadée, Bioerosion of shells by terrestrial gastropods. Lethaia, 32, 253-260, 1999.

[2] R.T. Barrett, C.J. Camphuysen, T. Anker-Nilssen, J.W. Chardine, R.W. Furness, S. Garthe, O. Hüppop, M.F. Leopold, W.A. Montevecchi, R.R. Veit, Diet studies of seabirds : a review and recommendations. ICES Journal of Marine Science, 64, 1675-1691, 2007.

[3] G.C. Cadée, P. de Wolf, Belichnus traces produced on shells of the bivalve *Lutraria lutraria* by gulls. Ichnos, 20, 15-18, 2013.

[4] J.M. Wilmshurst, T.L. Hunt, C.P. Lipo, A.J. Anderson, High-precision radiocarbon dating shows recent and rapid initial human colonization of East Polynesia. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 108, 1815-1820, 2011.

[5] Z.T. Richards, C.C. Shen, J.P.A. Hobbs, C.C. Wu, X. Jiang, F. Beardsley, New precise dates for the ancient and sacred coral pyramidal tombs of Leluh (Kosrae, Micronesia) ? ScienceAdvances 1, doi : 10.1126/sciadv.1400060, 2015.

[7] W.D. Sharp, J.G. Kahn, C.M. Polito, P.V. Kirch, (2010) Rapid evolution of ritual architecture in central Polynesia indicated by precise ^{230}Th/U coral dating. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 107, 13234-13239, 2010.

[8] D. Burley, M.J. Weisler, A.X. Zhao, High precision U/Th dating of the first polynesian settlement. PLoS ONE 7, 11 : e48769, doi :10.1371/ journal.pone.0048769, 2012.

[9] G. Bevelander, H. Nakahara, An electron microscope study of the formation of the nacreous layer in the shell of certain bivalve molluscs. Calcified Tissue International, 3, 84-92, 1969.

[10] M. Rousseau, A. Meibom, M. Gèze, X. Bourrat, M. Angellier, E. Lopez, Dynamics of sheet nacre formation in bivalves. Journal of Structural Biology 165, 190-195, 2009.

[11] O. B. Boggild, The shell structure of the mollusks. Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, Naturvidenskabelig og mathematiske Afdeling 9, 2, 231-326, 1930.

[12] J.D. Taylor, W.J. Kennedy, A. Hall, The shell structure and mineralogy of the Bivalvia. Bulletin of the British Museum (natural History) Zoology, supplement 3, 1-125, 1969.

[13] J.D. Taylor, W.J. Kennedy, A. Hall, The shell structure and mineralogy of the Bivalvia. II. Lucinacea - Clavagellacea, Conclusions. Bulletin of the British Museum (natural History) Zoology 22, 253-294, 1973.

[14] I. Kobayashi, Shell structure of bivalvian molluscs and its phylogenetical evolution. In : Biomineralization and phylogeny of marine organisms, eds M. Omori, S. Suga, M. Goto, Tokai University Press, Tokyo. p. 97-112, 1988.

[15] I. Kobayashi, Internal shell microstructure of recent bivalvian molluscs. Science Reports of Niigata University, Series E, Geology and Mineralogy 2, 27-50, 1971.

[16] A. Denis, Essai sur la microstructure du test des Lamellibranches. Thèse 3è cycle, Université Paris Sud, 89 pages, 1972.

[17] H.K. Erben, Über die Bildung und das Wachstum von Perlmutt. Biomineralization 4, 15-46, 1972.

[18] S.W. Wise, Microarchitecture and mode of formation of nacre (mother-of-pearl) in pelecypods, gastropods, and cephalopods. Eclogae Geologicae Helvetiae 63, 775-797, 1970.

[19] H. Mutvei, On the internal structure of the nacreous tablets in molluscan shells. Scanning Electron Microscopy II, 451-462, 1979.

[20] Y. Dauphin, Méthode d'identification localisée de la diagenèse des aragonites d'origine biologique à l'échelle du microscope électronique à balayage. Paläontologische Zeitschrift, 66, 13-22, 1992.

[21] Y. Dauphin, A. Denis, Structure and composition of the aragonitic crossed lamellar layers in six species of Bivalvia and Gastropoda. Comparative Biochemistry and Physiology, A126, 367-377, 2000.

[22] A. Pérez-Huerta, Y. Dauphin, J.P. Cuif, M. Cusack, High resolution electron backscatter diffraction (EBSD) data from calcite biominerals in recent gastropod shells. Micron 42, 3, 246–251, 2011.

[23] E. Griesshaber, W.W. Schmahl, H.S. Ubhi, J. Huber, F. Nindiyasari, B. Maier, A. Ziegler, Homoepitaxial meso- and microscale crystal co-orientation and organic matrix network structure in *Mytilus edulis* nacre and calcite. Acta Biomaterialia 9, 9492-502, 2013.

[24] J.P. Loreau, Sédiments aragonitiques et leur genèse. Editions du Muséum, Paris, 312 pages, 1982.

[25] H. Mutvei, Y. Dauphin, J.P. Cuif, Observations sur l'organisation de la couche externe du test des *Haliotis* : un cas exceptionnel de variabilité minéralogique et microstructurale. Bulletin du Muéum national d'histoire naturelle, Paris, 4è sér., 7, sect. A, 1, 73-91, 1985.

[26] M. Suzuki, H. Nagasawa, Mollusk shell structures and their formation mechanism. Canadian Journal of Zoology 91, 349-366, 2013.

[27] J.P. Cuif, Y. Dauphin, J. Sorauf, Biominerals and fossils through time. Cambridge University Press, 490 p., 2011.

[28] L.H. Arma, A. Saitoh, Y. Ishibashi, T. Asahi, Y. Sueoka, M. Sakakibara, H. Takebe, Red fluorescence lamellae in calcitic prismatic layer of *Pinctada vulgaris* shell (Mollusc, bivalvia). Optical Materials Express 4, doi : 10.1364/OME.4.001813, 2014

[29] B. Farre, A. Brunelle, O. Laprévote, J.P. Cuif, C.T. Williams, Y. Dauphin, Shell layers of the black-lip pearl oyster *Pinctada margaritifera* : matching microstructure and composition. Comparative Biochemistry and Physiology B, doi : 10.1016/j.cbpb.2011.03.001, 2011.

[30] Y. Dauphin, A. Brunelle, M. Cotte, J.P. Cuif, B. Farre, O. Laprévote, A. Meibom, M. Salomé, C.T. Williams, A layered structure in the organic envelopes of the prismatic layer of the shell of the pearl oyster *Pinctada margaritifera* (Mollusca, Bivalvia). Microscopy and Microanalysis 16, 91-98, 2010.

[31] L.M. Gordon, D. Joester, Nanoscale chemical tomography of buried organic–inorganic interfaces in the chiton tooth. Nature 469, 194-197, 2011.

[32] E. DiMasi, L.B. Gower, Biomineralization Source book : Characterization of Biominerals and Biomimetic Materials. CRC Press, 432 pages, 2014.

[33] H.A. Lowenstam, S. Weiner, On biomineralization. Oxford university Press, 336 pages, 1981.

[34] W.H. Bryan, D. Hill, Spherulitic crystallization as a mechanism of skeletal growth in the hexacorals. Proceedings of the Royal Society of Queensland 52,78-91, 1941.

[35] A. Veis, A window on biomineralization. Science 307, 1419-1420, 2005.

[36] N. Allison, A.A. Finch, A.W. Tudhope, M. Newville, S.R. Sutton, R.M. Ellam, Reconstruction of deglacial sea surface temperatures in the tropical Pacific from selective analysis of a fossil coral. Geophysical Research letters 52, L17609, doi : 10.1029/2005GL023183, 2005.

[37] C. Lazareth, C. Soares-Pereira, E. Douvillé, C. Brahmi, D. Dissard, F. Le Cornec, F. Thil, C. Gonzalez-Roubaud, S. Caquineau, G. Cabioch, Intra-skeletal calcite in a live-collected *Porites sp.* : Impact on environmental proxies and potential formation process. Geochimica et Cosmochimica Acta 176, 279-294, 2016.

[38] J.P. Cuif, Y. Dauphin, J. Doucet, M. Salomé, J. Susini, XANES mapping of organic sulfate in three scleractinian coral skeletons. Geochimica et Cosmochimica Acta 67, 75-83, 2003.

[39] W. Volz, Die Korallenfauna der Trias. II- Die Korallen der Schichten von St. Cassian in Süd Tirol. Palaeontographica, 43, 124 pages, 1896.

[40] D. Ugolini, C. Rondi-Costanzo, F. Perrin, G. Mastronuzzi, V. Melissano, Le corail dans le monde indigène préromain d'Italie méridionale. Scienza e material del partrimonio culturale, eds J.P. Morel, C. Rondi-Costanzo, D. Ugolini, Corallo de ieri, corallo di oggi, Edipuglia, Bari, p. 139-146, 2000.

[41] D. Allemand, J.P. Cuif, N. Watabe, M. Oishi, T. Kawaguchi, The organic matrix of skeletal structures of the mediterranean Red Coral, *Corallium rubrum.* Bulletin de l'Institut Océanographique de Monaco 14, 129-139, 1994.

[42] M. Wall, G. Nehrke, Reconstructing skeletal fiber arrangement and growth mode in the coral *Porites lutea* (Cnidaria, Scleractinia) : a confocal Raman microscopy study. Biogeosciences 9, 4885-4895, 2012.

[43] R.M. Mitterer, Amino acid composition and metal binding capability of the skeletal protein of corals. Bulletin of Marine Science 28, 173-180, 1978.

[44] J.P. Cuif, Y. Dauphin, A. Freiwald, P. Gautret, H. Zibrowius, Biochemical markers of zooxanthellae symbiosis in soluble matrices of skeleton of 24 Scleractinia species. Comparative Biochemistry and Physiology A123, 269-278, 1999.

[45] B. Farre, J.P. Cuif, Y. Dauphin, Occurrence and diversity of lipids in modern coral skeletons. Zoology 113, 250-257, 2010.

[46] B. Stern, 1996, Biomineral lipids in living and fossil Molluscs. PhD thesis, Université de Newcastle upon Tyne, 274 pages.

[47] Y. Dauphin, J.P. Cuif, M. Cotte, M. Salomé, Structure and composition of the boundary zone between aragonitic crossed lamellar and calcitic prism layers in the shell of *Concholepas concholepas* (Mollusca, Gastropoda). Invertebrate Biology 131, 165–176, 2012.

[48] L. Cabioch, Contribution à la connaissance des peuplements benthiques de la Manche occidentale. Cahiers de Biologie Marine 9, Supplément 5, 493-720, 1968.

[49] R.N. Ginsburg, Early diagenesis and lithification of shallow-water carbonate sediments in South Florida. Contribution 156, the Marine Laboratory, University of Miami, 80-98, 1957.

[50] M. Peharda, B. Calcinia, S. Puljas, S. Golubic, J. Arapov, J. Thébault, Endoliths in *Lithophaga lithophaga* shells - variation in intensity of infestation and species occurrence. Marine Environmental Research 108, 91-99, 2015.

[51] C. Perrin, D.C Smith, Decay of skeletal organic matrices and early diagenesis in coral skeletons. Comptes Rendus Palevol 6, 253-260, 2007.

[52] Y. Dauphin, Contribution à l'étude de la formation des gisements de Céphalopodes. I- Les coquilles de spirules (Dibranchiata, Cephalopoda) de Nouvelle-Calédonie. Cahiers de l'Indo-Pacifique, 1, 2, 165-194, 1979.

[53] Y. Dauphin, Contribution à l'étude de la formation des gisements de Céphalopodes. II- Les coquilles de spirules (Dibranchiata, Cephalopoda) de l'Ile Maurice (Océan indien). Cahiers de l'Indo-Pacifique, 1, 3, 335-351, 1979.

[54] R.H. Mapes, D.I. Hembree, B.A. Rasor, A. Stigall, C. Goirand, B. Richer de Forges, Modern *Nautilus* (Cephalopoda) taphonomy in a subtidal to backshore environment, Lifou (Loyalty Islands). Palaios 25, 656-670, 2010.

[55] B. Seuss, D.I. Hembree, M. Wisshak, R.H. Mapes, Taphonomy of backshore versus deep-marine collected *Nautilus macromphalus* conchs (New Caledonia). Palaios 30, 503-513, 2015.

[56] E.S. Grefsrud, Y. Dauphin, J.P. Cuif, A. Denis, O. Strand, Modifications in microstructure of cultured and wild scallop shells (*Pecten maximus*). Journal of Shellfish Research 27, 633-641, 2008.

[57] B.J. Greenstein, H.A. Moffat, Comparative taphonomy of modern and Pleistocene corals, San Salvador, Bahamas. Palaios 11, 57-63, 1996.

[58] L.M. Estrada Alvarez, E.N. Edinger, J.M. Pandolfi, Taphonomy of modern corals from Madang Lagoon, Papua New Guinea. Canadian paleontology Conference Proceedings 2, 23-28, 2004.

[59] Y. Hikida, S. Suzuki, Y. Togo, M. Shimamoto, The organic matrices of the nacreous layer replaced by secondary aragonite in fossil shells of *Acila divaricata* (Mollusca : Bivalvia). In : Structure, formation and evolution of fossil hard tissues, eds I. Kobayashi, H. Mutvei, A. Sahni A, Tokai University Press, Tokyo, p. 81-87, 1993.

[60] B.F. Spiro, H.J. Hansen, Note on early diagenesis of some scleractinian corals from the Golf of Eilat, Israel. Bulletin of the Geological Society of Denmark 20, 71-78, 1970.

[61] H.V. Mcgregor, N.J. Abram, Images of diagenetic textures in porites corals from Papua New Guina and Indonesia. Geochemistry Geophysics Geosystems 9, 1-17, 2008.

[62] S. Suzuki, Y. Togo, Y. Hikida, Y. (1993). Original microstructures remaining in the silicified and chloritized shells of fossil molluscs. In : Structure, formation and evolution of fossil hard tissues, eds I. Kobayashi, H. Mutvei, A. Sahni A, Tokai University Press, Tokyo, p. 65-72, 1993.

[63] J.W. Haggart, R.M. Bustin, Selective replacement of mollusk shell by chlorite, Lower Cretaceous Longarm Formation, Queen Charlotte Islands, British Columbia. Canadian Journal of Earth Sciences 36, 333-338, 1999.

[64] P. Gautret, F. Aubert, Comparaison des matrices organiques solubles intrasquelettiques d'*Acropora* (Scléractinaire) des récifs actuels et du Pléistocène de Mururoa (Polynésie française). Comptes Rendus de l'Académie des sciences 316, série 2, 1485-1491, 1993.

[65] Y. Dauphin, A. Denis, Diagenèse comparée des phases minérales et organiques solubles dans les tests aragonitiques de nautiles et d'ammonites. Bulletin de la Société géologique de France, 170, 3, 355-365, 1999.[66] M. Bar-Matthews, G.J. Wasserburg, J.H. Chen, Diagenesis of fossil coral skeletons : correlation between trace elements, textures, and $^{234}U/^{238}U$. Geochimica et Cosmochimica Acta 57, 257-276, 1993.

[67] J.P. Cuif, Y. Dauphin, Microstructural and physico-chemical characterizations of the "centers of calcification" in the septa of some recent Scleractinian corals. Paläontologische Zeitschrift 72, 257-270, 1998.

[68] A. Meibom, J.P. Cuif, F. Hillion, B. Constantz, A. Juillet-Leclerc, Y. Dauphin, T. Watanabe, R.B. Dunbar, Distribution of magnesium in coral skeleton. Geophysical Research Letters 31, L23306, doi 10.1029/2044GL021313, 2004.

[69] D. Blamart, C. Rollion-Bard, J.P. Cuif, A. Juillet-Leclerc, A. Lutringer, T.C.E. Van Weering, C and O isotopes in a deep-sea coral (*Lophelia pertusa*) related to a skeletal microstructure. In : Cold-water corals and ecosystems, eds A. Freiwald, J.M. Roberts, Springer Verlag, Berlin, p. 1005-1020, 2005.

[70] H.R. Sayani, K.M. Cobb, A.L. Cohen, W.C. Elliott, I.S. Nurhati, R.B. Dunbar, K.A. Rose, L.K. Zaunbrecher, Effects of diagenesis on paleoclimate reconstructions from modern and young fossil corals. Geochimica et Cosmochimica 75, 6361-6373, 2011.

[71] C. Grégoire, Experimental diagenesis of the *Nautilus* shell. Advances in Inorganic Geochemistry, 3th international conference proceedings, 421-433, 1966.

[72] C. Grégoire, Experimental alteration of the Nautilus shell by factors involved in diagenesis and metamorphism. Pt I- thermal changes in conchiolin matrix of mother-of-pearl. Bulletin de l'Institut royal des Sciences naturelles de Belgique 44, 25, 1-69, 1968.

[73] Voss-Foucart, C. Grégoire, On biochemical and structural alterations of the nacre conchiolin in the *Nautilus* shell under conditions of protracted moderate heating and pressure. Archives Internationales de Physiologie et de Biochimie 83, 43-52, 1975.

[74] Zhenzhen Huang, Experimental assessment of early diagenetic changes in marine bivalve shells, Master of Sciences, McGill University, 143 pages, 2006.

[75] R.A. Walls, P.C. Ragland, E.L. Crisp, Experimental and natural early diagenetic mobility of Sr and Mg in biogenic carbonates. Geochimica and Cosmochimica 41, 1731-1737, 1977.

[76] P.C. Ragland, O.H. Pilkey, B.W. Blackwelder. 1979. Diagenetic changes in the elemental composition of unrecrystallized mollusk shells. Chemical Geology 25, 123-134, 1979.

[77] C.P. Glover, S.M. Kidwell, 1993. Influence of organic matrix on the post-mortem destruction of molluscan shells. The Journal of Geology 101, 729-747, 1993.

[78] J.P. Keller, Le dégagement du matériel minéral des tests d'invertébrés (Bivalves) par protéolyse enzymatique de la trame organique. Geobios 14, 269-273, 1981.

[79] H. Mutvei, Using plasma-etching and proteolytic enzymes in studies of molluscan shell ultrastructure. In : Mechanisms and Phylogeny of mineralization in biological systems, eds S. Suga, Springer Verlag, Tokyo 1991.

[80] M.R. Carriker, Shell penetration and feeding by naticacean and muricacean predatory gastropods : a synthesis. Malacologia 20, 403-422, 0981.

[81] J. Gaillardet, C.J. Allègre, Boron isotopic compositions of corals : Seawater or diagenesis record ? Earth Planetary Science Letters, 136, 665–676, doi : 10.1016/0012-821X(95)00180-K, 1995.

[82] A. Ribaud-Laurenti, B. Hamelin, L. Montaggioni, D. Cardinal, Diagenesis and its impact on Sr/Ca ratio in Holocene *Acropora* corals. International Journal of Earth Sciences 90, 438-451, 2001.

[83] E.J. Hendy, M.K. Gagan, J.M. Lough, M. McCulloch, P.B. deMenocal, Impact of skeletal dissolution and secondary aragonite on trace element and isotopic climate proxies in *Porites* corals, Paleoceanography, 22, PA4101, doi :10.1029/2007PA001462, 2007.

Encart 1. – Évolution texturale et minéralogique de la coquille d'œuf d'autruche par chauffe

Loïc Ségalen, Alain Person

Sorbonne Université – UPMC Université Paris 6 –
UMR 7193, Institut des sciences de la Terre de Paris
loic.segalen@upmc.fr – alain.person@upmc.fr

1 Introduction

Les œufs d'oiseaux peuvent être fréquents dans de nombreux sites archéologiques d'Afrique, d'Arabie, d'Eurasie ou d'Océanie. Les œufs étant de hautes valeurs nutritives, ils ont pu constituer une composante importante de beaucoup de régimes alimentaires humains. Les coquilles peuvent aussi être utilisées comme récipients pour le transport ou la conservation de l'eau par exemple ; comme matière première pour la fabrication de bijoux. Certaines coquilles peuvent présenter des ornementations aux motifs géométriques ou figuratifs (Figure 1 d'après [1]). L'œuf présente une importance symbolique dans de nombreuses cultures.

La coquille des œufs de ratites actuels comme les autruches (*Struthio camelus*) ainsi que celle d'espèces sub-fossiles sont les biominéralisations généralement considérées comme robustes. Les mesures des rapports isotopiques [1] (δ^{18}O, δ^{13}C, δ^{15}N) de la coquille (fraction organique et/ou minérale) sont utilisées pour reconstituer des conditions environnementales et climatiques passées [2-4]. Ces reconstitutions se basent sur le principe que la composition isotopique de la coquille d'œuf, de la nourriture et de l'eau consommée par les oiseaux suit une évolution caractérisée par des modèles semblables à ceux des tissus osseux chez les mammifères [5]. Toutefois, à la différence des os et des dents, les processus de formation et de calcification sont rapides (24 à 26 h) et font de l'œuf un traceur instantané du milieu au cours de la période de ponte. La composition isotopique des coquilles reflète donc une fenêtre saisonnière limitée étant donné que les autruches pondent généralement sur une période de quelques semaines au début de la saison des pluies.

Les coquilles peuvent également être exploitées pour dater des sites archéologiques par différentes méthodes à partir de faction minérale ou organique (^{14}C ou racémisation des acides aminés ; [6-7]). Pour toutes ces études, il est toutefois nécessaire de bien caractériser l'état de préservation du matériel. En effet, des perturbations peuvent se produire au cours de la taphonomie : dégradation de la trame organique (modification du rapport C/N ; [2]), phénomène de dissolution / recristallisation de la calcite biogène en calcite secondaire ou précipitation de minéraux diagénétiques dans la porosité et les anfractuosités de la coquille [8]. Ces perturbations pouvant ainsi introduire un biais dans l'exploitation des analyses en vue de reconstitutions environnementales, climatiques et de datations.

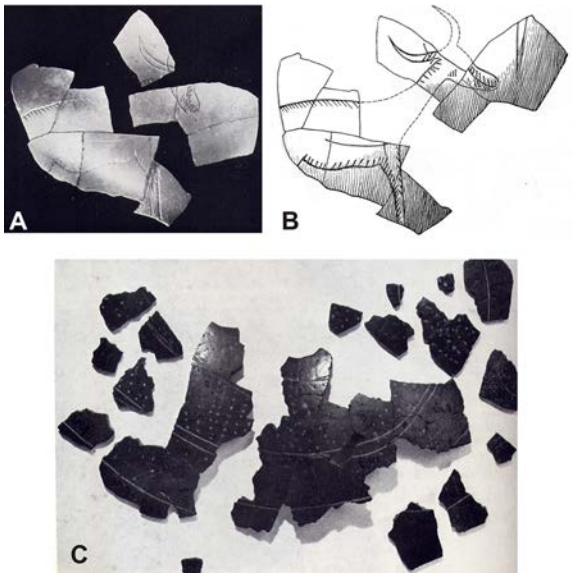


Figure 1 – (A) décors sur tests d'œuf d'autruche provenant de Taulet (Ouest-Saharien) ; (B) reconstitution du dessin d'un corps d'une antilope ; (C) tests calcinés appartenant au même œuf, orné de pointillés et de cercles (Hamda, Sahara). Illustrations tirées de [1].

2 Structure de la coquille

La coquille d'une épaisseur comprise entre 1,7 mm et 2,2 mm est composée de 95 % de carbonate de calcium contenant localement du Mg et de 3,5 % de matrice organique [9-11]. La formation de la coquille est intimement liée à la présence de macromolécules organiques qui induisent la précipitation de la calcite et participe étroitement au développement et à l'orientation des cristaux au sein de la coquille [12-13]. En section radiale d'une coquille actuelle, cette trame organique présente une texture fibreuse et se dispose parallèlement à la croissance centrifuge des cristaux de calcite (selon l'axe c) à partir des membranes internes organiques enveloppant l'œuf. La structure de la coquille est organisée en plusieurs unités (Figure 2) : (1) une couche cristalline mammillaire – elle correspond au premier stade de précipitation et de développement des cristaux de calcite sur les membranes internes de l'œuf à partir des sites de nucléation, les sphérolites. Au niveau de chaque sphérolite, prennent naissance des prismes divergents à disposition tabulaire ; (2) une couche colonnaire ou spongieuse composée de prisme de calcite et présentant une organisation en chevrons des cristaux de calcite typiques des œufs d'oiseaux [10] ; (3) une couche externe fine faites de cristaux calcitiques prismatiques ; (4) une couche organique protégeant la coquille, la cuticule.

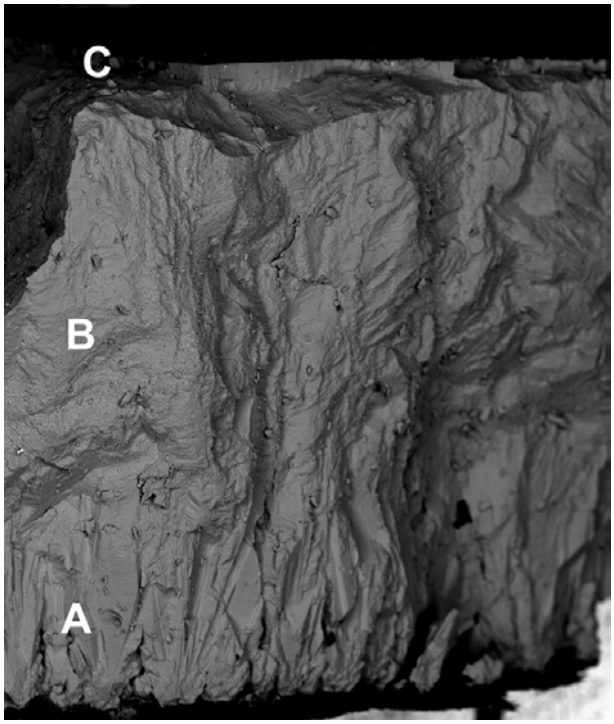


FIGURE 2 – Vue transversale d'une coquille actuelle d'œuf d'autruche au MEB (A : couche cristalline mammillaire ; B : couche colonnaire ; C : couche prismatique externe).

3 Expérience de chauffe

Pour reconstituer les calcinations accidentelles ou volontaires observées sur des sites archéologiques (Figure 1 d'après [1]), une expérimentation de chauffe à différents paliers de températures peut être réalisée en laboratoire afin de suivre les transformations minéralogiques et cristallines de la coquille par diffraction des rayons X (DRX) et microscope électronique à balayage (MEB). Plusieurs fragments de coquille d'un œuf actuel d'autruche sont chauffés à partir d'une température ambiante de 20°C à différents paliers de température (300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C et 800°C) pendant 2 heures dans un four à moufle. Selon les températures de chauffe, les colorations de la surface des fragments montrent différentes teintes : marron, bleuâtre à blanc (Figure 3). Certaines températures (300°C et 400°C) semblent reproduire des teintes similaires à celles observées sur des fragments de coquilles gravées (orange, rouge, noir- bleuâtre, gris) à Diepkloof en Afrique du Sud [14].

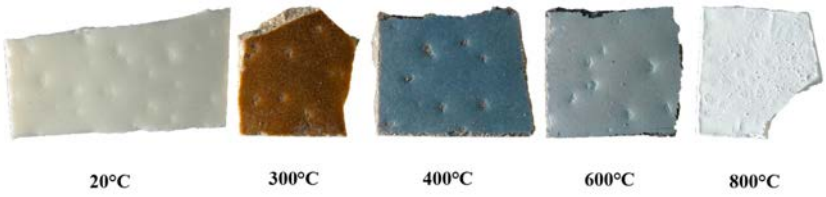


Figure 3 – Évolution de teinte de la surface de la coquille en fonction des températures de chauffe.

L'analyse en diffraction des rayons X des coquilles aux différents paliers de températures, montre une légère évolution de la cristallinité qui se traduit par une variation de la largeur du pic principal de la calcite depuis 20°C à 600°C. La nature minéralogique de la coquille est complètement modifiée à 700°C et 800°C. Entre 600°C et 700°C, la calcite est transformée en oxyde de calcium (CaO) accompagnée par une perte de CO_2 et une partie de la matière organique se retrouve sous forme de graphite.

Les photos MEB aux différents stades de chauffe, montrent une évolution de la morphologie cristalline. Des résultats semblables ont pu être observés dans une précédente étude [15]. À 300°C (Figure 4A) la structure cristalline semble préservée et l'on peut identifier les prismes divergent associées à la couche mamillaire. On note toutefois, une augmentation de la porosité par la diminution de la trame organique. On peut remarquer au niveau de ces prismes un début de recristallisation en calcite secondaire au cœur de ces derniers (Figure 4B et Figure 5C). Des analyses par le détecteur EDS (*energy dispersive spectrometry*) des rayons X indiquent que ces cristaux sont moins riches en Mg et suggèrent le départ du Mg du réseau cristallin lors de la recristallisation. Ces observations sont corroborées par une amélioration de la cristallinité constatée en DRX. À 600°C (Figure 4 ; photos C & D), les prismes de calcite de la couche colonnaire sont affectés par ces recristallisations et des petits cristaux rhomboédriques de calcite se développent de plus en plus. La porosité devient plus importante comparée à la structure initiale (Figure 5A-B). À 800°C, la structure cristalline primaire n'est plus visible (Figure 4E). Des polygones constitués de cristaux cubiques d'oxyde de calcium (CaO) sont désormais présents (Figure 4F et Figure 5D). Au cours de l'expérience, une modification des rapports isotopiques est observée. Par rapport à la valeur initiale de la coquille, le $\delta^{18}O$ diminue rapidement pour atteindre une valeur palier à 500°C. Une évolution plus rapide du $\delta^{13}C$ vers des valeurs légèrement plus négatives est constatée à partir de 400°C (Figure 6).

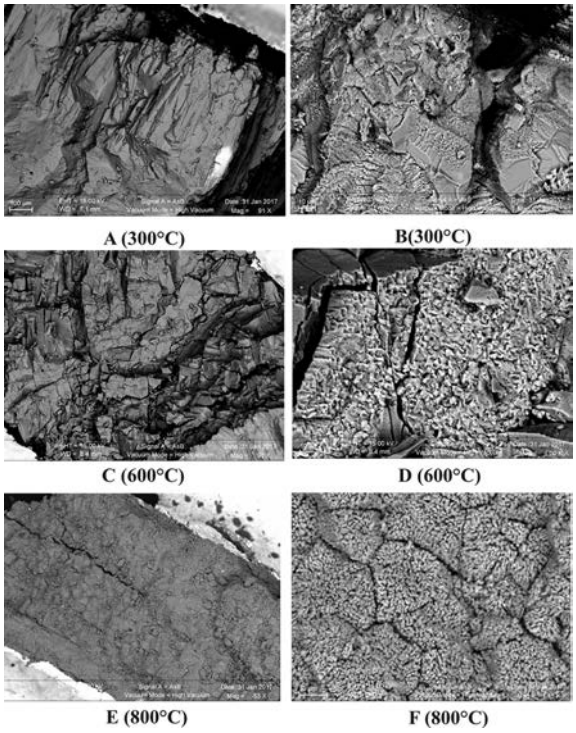


FIGURE 4 – Évolution de la structure des coquilles en fonction de la température de chauffe (vue transversale –MEB).

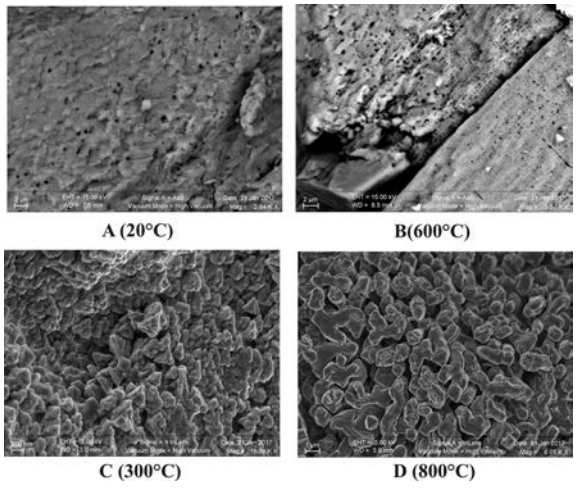


FIGURE 5 – (A-B) évolution de la porosité au sein de la structure de la coquille à 20°C et 600°C ; (C) recristallisation de rhomboèdres de calcite ; (D) cristaux cubiques de chaux.

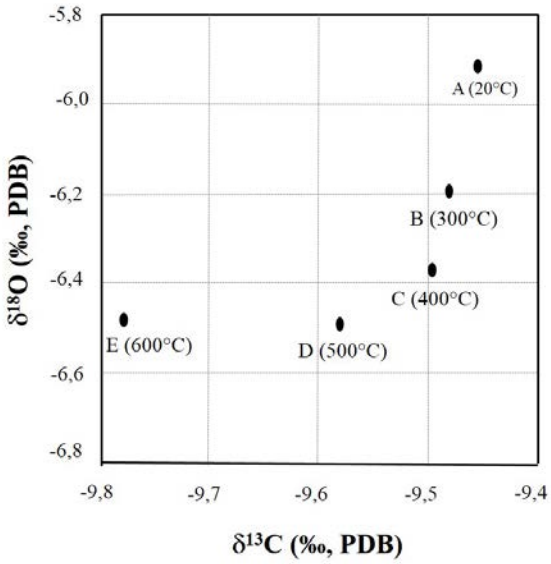


FIGURE 6 – Évolution des rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène (exprimés en ‰) de la calcite de la coquille d'œuf d'autruche en fonction des températures de chauffe.

4 Conclusions

Cette étude montre que les calcinations accidentelles ou volontaires perturbent de manière significative la texture des coquilles d'œuf d'autruche par des phénomènes de recristallisation de la calcite, une dégradation de la matière organique, une augmentation de la porosité et un réagencement cristallin. Au cours des différentes températures, ces transformations affectent la composition isotopique des coquilles avec amplitude inférieure à 0,6 ‰. Au-delà de 600°C, la chauffe aboutit à un changement minéralogique complet de la coquille en chaux.

Ce phénomène a peut-être était utilisé par les artistes de la Préhistoire pour changer la couleur naturelle des œufs d'autruche en orange ou bleu métallique comme cela sera fait au Moyen Âge pour transformer les ossements fossiles en otontolites (turquoise osseuse [16]).

Références

[1] H. Camps-Fabrer, Matière et art mobilier dans la préhistoire nord-africaine et saharienne, Mémoire du CRAPE, V. Alger, 574 pages. 1966.

[2] B.J. Johnson, G.H. Miller, M.L. Fogel, P.B. Beaumont, The determination of late Quaternary paleoenvironments at Equus Cave, South Africa, using stable isotopes and amino acid racemization in ostrich eggshell. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 136, 121–137, 1997.

[3] J.A. Lee-Thorp, M. Ecker, Holocene environmental change at Wonderwerk Cave, South Africa : insights from stable light isotopes in ostrich eggshell. African Archaeological Review. 32, 793-811, 2015.

[4] J.A. Lee-Thorp, E.S. Talma, « Stable light isotopes and past environments in the Southern African Quaternary and Pliocene ». *In* The Cenoizoic of Southern Africa, eds. T.C. Partridge, R. Maud, Oxford University Press, Oxford, p. 236–251, 2000.

[5] Y. Von Schirnding, N.J. Van Der Merwe, J.C. Vogel, Influence of diet and age on carbon isotope ratios in ostrich eggshell. Archaeometry. 24, 3–20, 1982.

[6] J.C. Vogel, E. Visser, A. Fuls, Suitability of ostrich eggshell for radiocarbon dating. Radiocarbon. 43, 133-137, 2001.

[7] A.S. Brooks, P.E. Hare, J.E. Kokis, G.H. Miller, R.D. Ernst, F. Wendorf, Dating Pleistocene archaeological sites by protein diagenesis in ostrich eggshell. Science. 248, 60-64, 1990.

[8] S. Jain, S. Bajpai, G. Kumar, V. Pruthi, Microstructure, crystallography and diagenetic alteration in fossil ostrich eggshells from Upper Palaeolithic sites of Indian peninsular region. Micron. 84, 72-78, 2016.

[9] P. Dalbeck, M. Cusak, Crystallography (electron backscatter diffraction) and chemistery (electron probe microanalysis) of the avian eggshell. Crystal Growth & Design. 6, 2558-2562, 2006.

[10] Y. Dauphin, M. Pickford, B. Senut, Microstructures des coquilles d'oeufs d'oiseaux fossiles de Namibie. Revue de Paléobiologie, 15, 225-241, 1996.

[11] Q.L. Feng, X. Zhu, H.D. Li, T.N. Kim, Crystal orientation regulation in ostrich eggshells. Journal of Crystal Growth. 233, 548-554, 2001..

[12] M.T. Hincke, J. Gautron, C.P.W. Tsang, M.D. McKee, Y. Nys, Molecular cloning and ultrastructural localization of the core protein of an eggshell matrix proteoglycan, ovocleidin-116. Journal of Biological Chemistry. 274, 32915-32923, 1999.

[13] Y. Nys, M.T. Hincke, J.L. Arias, J.M. Garcia-Luiz, S.E. Solomon, Avian eggshell mineralization. Poultry and Avian Biology Reviews. 10, 271-296, 1999.

[14] PJ. Texier, G. Porraz, J. Parkington, JP. Rigaud, C. Poggenpoel, C. Miller, C. Tribolo, C. Cartwright, A. Coudenneau, R. Klein, T. Steele, C. Verna, A Howiesons Poort tradition of engraving ostrich eggshell containers dated to 60,000 years ago at Diepkloof Shelter, South Africa. PNAS. 107, 6180-6185, 2010.

[15] A. Heredia, A.G. Rodriguez-Hernandez, L.-F. Lozano, M.-A. Pena-Rico, R. Velazquez, V.-A. Vaslik, L. Bucio, Microstructure and thermal change of texture of calcite crystal in ostrich eggshell Struthio camelus. Materials Sciences and Engineering. 25, 1-9, 2005.

[16] I. Reiche, C. Vignaud, M. Menu, Heat induced transformation of fossil mastodon ivory into turquoise 'odontolite'. Structural and elemental characterisation. Solid State Sciences. 2, 625-636, 2000.

1. Les teneurs en isotopes d'un élément dans un composé sont calculées sous forme d'un rapport (R = isotope lourd / isotope léger ; par exemple $^{18}O/^{16}O$, $^{13}C/^{12}C$, $^{15}N/^{14}N$) et exprimées en part pour mille (‰). Ce rapport isotopique (noté δ) permet de comparer l'abondance d'un isotope dans un échantillon avec celle d'un étalon de référence, $\delta = [(R_{éch} - R_{std})/R_{std}]*1000$.