Sols, sédiments et biominéraux phosphatés : observations

Yannicke Dauphin[1], Pierre Massard[2]

[1]nstitut de systématique, Evolution, Biodiversité, ISYEB - UMR 7205 CNRS MNHN UPMC EPHE
Muséum national d'Histoire naturelle, Paris

[2] Département « Géosciences », Université Paris 11

1 Introduction

Le terme de diagenèse au sens large recouvre l'ensemble des processus plus ou moins complexes qui interviennent au cours de l'enfouissement progressif de sédiments et/ou de restes d'animaux ou de végétaux. Ces processus dépendent étroitement des habituels paramètres physico-chimiques externes tels que la température (T), la pression (P), la composition chimique (pH, potentiel redox Eh...) des fluides, ainsi que de la minéralogie des sols avec lesquels ces fluides sont en interaction. Ils mettent aussi en jeu, et de façon plus subtile, les interventions à différentes échelles de nombreux organismes vivants : bactéries, champignons, prédateurs, etc. Mais ils dépendent également de la nature de l'échantillon considéré : ses dimensions, sa structure, sa composition jouent aussi un rôle important (Figure 1).

Dans l'ensemble, il est admis que la composition chimique d'un os ou d'une dent d'un animal vivant reflète le milieu dans lequel il vit, ainsi que son mode de vie. L'influence de l'eau de boisson, de la période de lactation, du régime alimentaire... a été maintes fois démontrée. L'analyse de la composition chimique élémentaire de dents actuelles de divers herbivores et carnivores a confirmé que dans l'épaisseur d'un tissu, les teneurs n'étaient pas uniformes, et que de nombreux éléments étaient en très faibles quantités (inférieures à 1 ppm). De tels éléments, les terres rares (REE) notamment, mais pas seulement, sont donc de bons indicateurs de la diagenèse. Mais le résultat le plus inattendu concerne, chez de nombreux organismes vivants, l'origine de ces éléments en faibles quantités : pour les carnivores et les omnivores, ces éléments ne seraient pas dépendants de la nourriture, mais auraient pour origine le sol et les poussières. Dans le cas des hominidés, ces éléments ne seraient pas un indicateur du régime alimentaire, mais seraient liés à la propreté de la nourriture. D'après ces données, l'hypothèse,

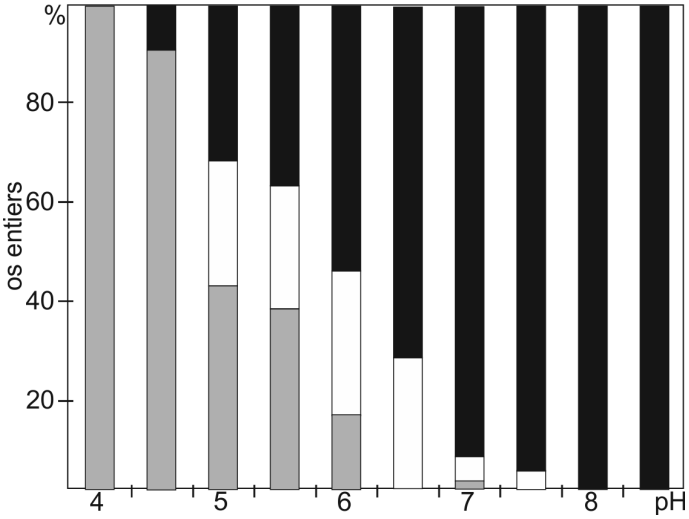


FIGURE 1 – Relations entre le pH du sol et la proportion d'os conservés. En gris : os non conservés, en blanc : os dont la porosité est >33 %, en noir : os dont la porosité est <33 % (d'après [1]).

basée sur le rapport Ba/Ca, que les premiers *Homo* étaient plus carnivores que les autres hominidés doit être remise en question [2].

Les dents et os de petits rongeurs et de mammifères en général représentent des exemples actuels et fossiles particulièrement intéressants en raison de leur relative abondance et de leurs capacités en tant que biominéraux à enregistrer au cours des processus diagénétiques bon nombre des caractéristiques de leur environnement sédimentaire, ainsi que ses modifications.

Dans cette optique, outre les observations qualitatives effectuées directement sur le terrain, les analyses structurales et les expérimentations en laboratoire constituent deux voies d'étude complémentaires quantitatives des processus mis en jeu. Deux approches conjointes sont alors généralement développées :

- les études structurales, minéralogiques, cristallographiques, biologiques... des squelettes actuels et fossiles, à l'échelle des microstructures (ou histologie) et des nanostructures des tissus qui les constituent ;
- les simulations théoriques et expérimentales des effets des fluides caractérisant le milieu diagénétique sur les tissus concernés : dissolutions, précipitations, néoformations, encroûtements.

Certains auteurs ont tenté de hiérarchiser les phénomènes taphonomiques : macro-échelle, méso-échelle et micro-échelle [3]. La séparation en processus de surface et processus de subsurface est plus habituelle, bien que la limite entre les deux soit difficile à préciser, puisque l'enfouissement peut être lent. D'autre part, la notion de subsurface varie selon les auteurs, mais à une profondeur de 1 m, les activités des insectes et autres invertébrés, sont déjà nettement réduites. De même, les carnivores

ne jouent plus guère de rôle et les fluctuations de température sont peu sensibles [4]. Noto [5] a tenté de concilier les deux approches. Aucune de ces catégories ne prend en compte la prédation préalable.

2 Les altérations pré-enfouissement ou de surface

La prédation par les rapaces aboutit au rejet de pelotes, celle des mammifères carnivores par des fèces, qui dans les deux cas s'accumulent sur le sol. Os et dents ont, à ce stade, déjà subi des modifications : autolyse des cellules qui libèrent des enzymes, et action des sucs digestifs (*cf.* chapitre 17).

Lorsque pelotes et fèces sont sur le sol, de nombreux agents interviennent, aboutissant à la décomposition partielle ou totale des composants organiques et inorganiques des restes d'organismes. Les facteurs de cette décomposition dans les sols sont mécaniques et chimiques. L'action de certains d'entre eux est double ; ainsi les insectes, les racines et certains mollusques terrestres participent aux actions mécaniques (perforation par exemple), et chimiques (production d'enzymes ou d'acides notamment).

La plupart des modèles proposés pour les relations entre le milieu d'enfouissement et les restes d'organismes concerne les sols et les restes organiques non minéralisés (Figure 2).

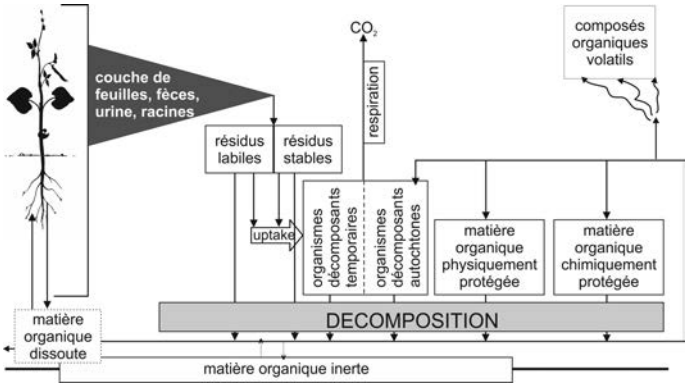


Figure 2 – Décomposition et cycle du carbone dans les sols (d'après [6]).

Les vitesses des réactions de décomposition des matières organiques dépendent essentiellement de la température. En milieu tempéré, la température de la couche la plus superficielle d'un sol peut atteindre 30° si le couvert végétal est épars, mais à 10 cm de profondeur, la température oscille entre 5 et 20°. À 0°C, la décomposition est pratiquement nulle, mais son taux double entre 5 et 10°C.

Les microorganismes ont un rôle important dans l'altération et la formation de minéraux [7]. Leur diversité est généralement élevée, notamment en ce qui concerne ceux liés au cycle du phosphore [8]. Les microorganismes du sol ont développé différentes stratégies pour obtenir le phosphore dont ils ont besoin [9], et de ce point de vue, os et dents sont une source potentielle pouvant être abondante. Child [10] et Nicholson [11] ont montré la complexité du phénomène. Les activités bactériennes

et fongiques varient avec l'humidité, le pH et la température [12]. Les bactéries seraient majoritairement d'origine interne, c'est à dire celles contenues dans le système digestif de l'organisme lui-même [13, 14], mais elles sont rapidement accompagnées par des bactéries transportées par les organismes environnants. Les champignons sont aussi capables d'attaquer le collagène des restes osseux, et à l'inverse certains champignons sont riches en collagène. Ils peuvent conduire à la déminéralisation des os, dents ou coquilles, ou au contraire les rendre « hyperminéralisés », obturant les pores par exemple. En cultivant des champignons présents dans un sol, Rosling *et al.* [9] ont établi trois catégories : (1) acidification à pH 3,3 ; (2) acidification modérée à pH 4,0 et (3) aucune acidification. Les catégories 1 et 2 sont des zygomycètes (des Mucorales qui secrètent de l'acide oxalique), la catégorie 3 des ascomycètes. Des cristaux d'oxalate de Ca sont souvent associés aux champignons [15, 16]. Des analyses classiques de « contrôle » sur les os, basées sur les proportions d'acides aminés ou C/N par exemple, permettent bien de montrer la présence de collagène, mais sont tout à fait insuffisantes pour déterminer le type de collagène, et donc son origine. Macro- et microorganismes n'attaquent pas seulement les cadavres ou les carcasses ; ils sont également actifs sur les pelotes de régurgitation des rapaces [17].

L'efficacité destructrice de ces divers agents dépend également de l'âge de la proie : un individu jeune, dont les os sont peu minéralisés, riches en matrice organique et les éléments en apatite peu ou pas cristallisés, seront moins résistants que les os d'un individu adulte. Au contraire, un individu très âgé pourra avoir des os atteints d'ostéoporose, une affection qui les fragilise et les rend plus sensibles à une circulation de fluide ou des à contraintes mécaniques.

Certains phénomènes comme le polissage ou l'abrasion peuvent avoir lieu avant et pendant l'enfouissement [18, p. 173]. Les processus de fossilisation des restes d'organismes ayant des phases minérales et organiques sont donc plus complexes que ceux affectant les restes uniquement organiques.

3 Les altérations pendant l'enfouissement ou de subsurface

Une fois enfouis, os et dents sont « protégés » de certains agents de destruction, comme les rayons UV. Cependant, ils sont soumis à d'autres dangers. Les racines des plantes par exemple, ont une action mécanique (perforations) et chimique (libération d'enzymes). Les attaques par les bactéries et les champignons existent, même si les espèces ne sont plus celles de la surface. Après quelques mois, les filaments sont déjà abondants (Figure 3). Les biofilms bactériens peuvent aussi ralentir la circulation de l'eau dans les sols [19].

La présence d'eau est évidemment un facteur important. Dans le cas de cycles humide / sec, la perte répétitive de Ca et P provoque une augmentation de la porosité du tissu. L'eau dissout également des composés du sol ou du sédiment encaissant. Selon leur composition et leur granulométrie, les fluides circulant autour et dans les tissus seront acides ou basiques. En général, la solubilité des apatites augmente quand le pH diminue. Le pH de l'eau détermine la nature et la spéciation chimique des ions circulant dans le milieu d'enfouissement, et donc disponibles pour les échanges avec le biominéral, essentiellement l'os et la dentine à cause de leur porosité naturelle. Ainsi

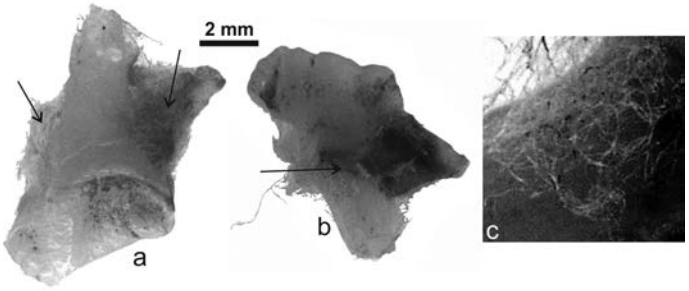


Figure 3 – (a-b) filaments de champignons pendant une phase d'enfouissement dans un sol forestier sur des fragments de dents de gros mammifères ; dans certaines zones, le contour du fragment semble flou à cause des filaments formant un chevelu (flèche) ; (c) détail des filaments mycéliens.

les os en milieu acide ont tendance à devenir bruns, à cause du fer, ou du manganèse et/ou des acides humiques [20]. Mais le pH joue également un rôle important dans la conservation des composés organiques. Par exemple, le collagène résiste à une hydrolyse entre pH 3 et 7,5 [21].

4 Une approche physico-chimique : les équilibres à saturation de solutions au contact des minéraux essentiels à El Harhoura (Maroc)

Les réactions susceptibles de se dérouler dans les milieux sédimentaires sont étroitement liées à la nature des minéraux présents, lesquels sont habituellement identifiés par microscopie optique, diffraction X, spectrométrie infrarouge... et aux caractéristiques des solutions à leur contact (composition chimique, pH, Eh...). À partir de ces données analytiques, les raisonnements de la physico-chimie permettent de déterminer les conditions générales qui contraignent le milieu siège de chaque diagenèse considérée.

4.1 Données géologiques

Le site archéologique d'El Harhoura (EH2) est une grotte située en bord de mer sur la côte atlantique du Maroc, à proximité de Rabat (Figure 4a-b). Le littoral est composé par une succession de dunes consolidées de biocalcarénites quaternaires, dans lesquelles un système karstique s'est développé aux environs de la limite Pléistocène moyen-supérieur [22-24]. Le climat actuel est de type méditerranéen.

Le site est principalement constitué d'une colonne sédimentaire de près de 8 m d'épaisseur et comporte douze niveaux identifiés, datés du Néolithique inférieur au Paléolithique moyen (Figure 4c-e). Les diverses techniques de datation absolue (radiocarbone, *Electron Spin Resonance dating* [ESR], et *Optically Stimulated Luminescence* [OSL]) ont donné des âges compris entre 123 et 5,8 ka BP [25-27].

Le substrat n'a pas encore été atteint dans l'état actuel des fouilles, mais d'abondants restes animaux (grands et petits mammifères, reptiles, mollusques marins, etc.) ont



FIGURE 4 – (a-b) localisation de la grotte El Harhoura 2 ; (c) vue de l'entrée de la grotte et une abondante végétation ; (d) intérieur de la grotte en cours de fouille ; (e) aspect du sédiment contenant quelques fossiles (plus clairs) ; (f) os longs de rongeurs, molaires de gerbillidés (cliché E. Stoetzel) et coquilles marines (patelles) (non à l'échelle).

été recueillis et identifiés (Figure 3f) [29]. Ces niveaux sont tous caractérisés par la présence d'une fraction sableuse nettement dominante et assez homogène en ce qui concerne les minéraux essentiels : silicates (quartz principalement) et carbonates (calcite et aragonite) [29].

4.2 Minéralogie et composition des sédiments

4.2.1 Minéralogie

L'analyse minéralogique en roche totale effectuée par diffraction X sur la fraction inférieure à 1 mm pour chaque niveau révèle en effet la présence, très largement dominante à tous les niveaux, de calcite (C : $CaCO_3$) et de quartz (Q : SiO_2). De la phosphoferrite apparait dans les niveaux de la partie inférieure (EH 2010, 6 à 12). De la muscovite (M : $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) et de la kaolinite (K : $Al_2Si_2O_5(OH)_4$) mal cristallisées semblent généralement présentes en faibles quantités dans ces niveaux profonds, mais les raies majeures de ces minéraux sont pour la plupart masquées par les nombreuses raies intenses de la calcite et du quartz présentes sur la même plage angulaire, entre 5° et 50° (2ϑ) (Figure 5).

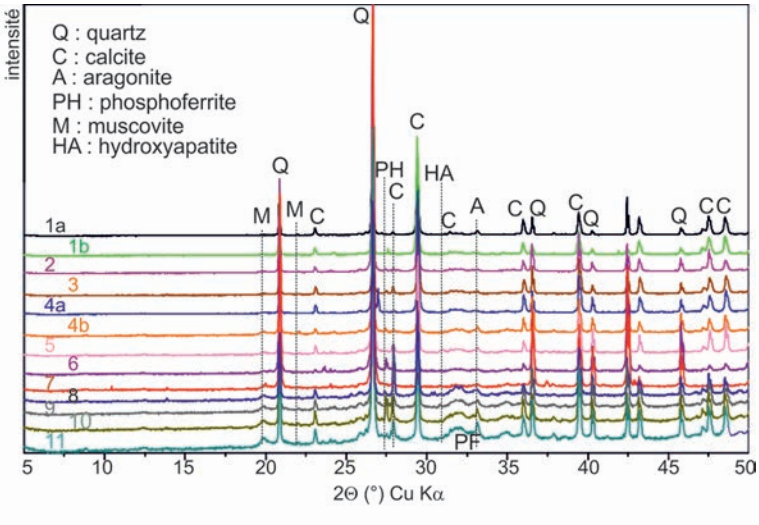


FIGURE 5 – Diagrammes de diffraction X montrant les principaux pics des sédiments de la grotte pour la fraction granulométrique inférieure à 1 mm. Q = quartz ; C = calcite ; A = aragonite ; HA = hydroxyapatite ; M = muscovite ; PH = phosphoferrite (acquisitions S. Miska, Université Paris 11).

Néanmoins, la spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) permet de corroborer qualitativement la présence de ces minéraux par l'existence de bandes d'absorption respectivement centrées sur 1 033 cm^{-1} et 3 670 cm^{-1} pour la kaolinite [30-32] et sur 1 025 cm^{-1} et 3 620 cm^{-1} pour la muscovite [30, 33] (Figure 6).

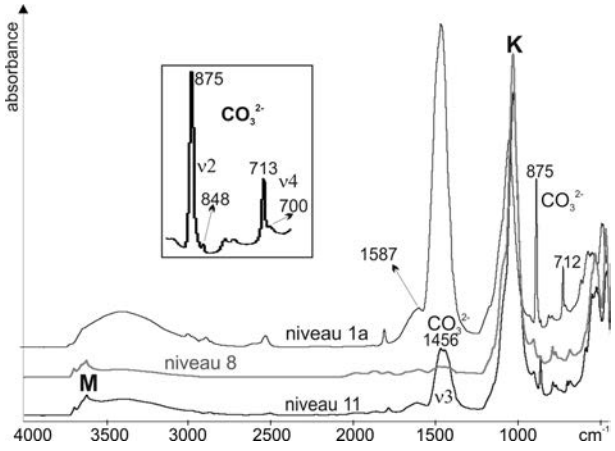


FIGURE 6 – Spectres infrarouge de trois niveaux de la grotte d'El Harhoura montrant la présence de deux minéraux argileux : muscovite (M : $KAl_3Si_3O_{10}$) $(OH)_2$) et kaolinite (K : $Al_2Si_2O_5(OH)_4$).

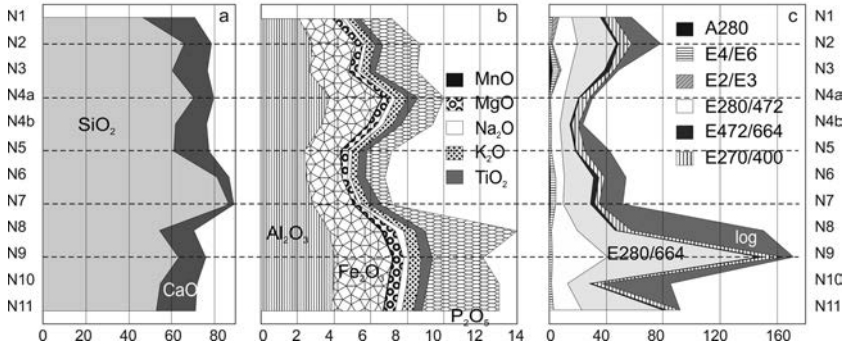


Figure 7 – Composition des sédiments de la grotte d'El Harhoura 2. (a) composition en éléments majeurs de la phase granulométrique inférieure à 1 mm ; (b) *idem* pour les éléments mineurs ; (c) rapports obtenus des spectres UV de la phase organique soluble.

4.2.2 Composition globale des sédiments

Outre la composition minéralogique des sédiments, leurs compositions chimiques peuvent être analysées (Figure 7). La silice est dominante, ainsi que le calcium (Figure 7a), mais de nombreux éléments mineurs ne sont pas négligeables (Figure 7b), Fe, Al et P notamment. Le report des teneurs en éléments mineurs sur la colonne stratigraphique montre que les oscillations sont à peu près parallèles du haut en bas, sauf pour le phosphore qui a un fort pic au niveau 8 et dont les teneurs sont les plus élevées dans les trois niveaux les plus anciens (Figure 7b). La tendance générale est une augmentation des teneurs des niveaux les plus récents vers les plus anciens. Il n'en est pas de même pour les deux majeurs, la plus forte teneur en silice étant localisée au niveau 7.

Les sédiments ne sont pas uniquement composés de minéraux. Ils contiennent également des phases organiques dont on peut extraire la partie la plus soluble, considérée comme étant la plus active. L'analyse par spectrométrie UV permet de préciser la nature de cette matrice soluble (Figure 8). On peut distinguer deux ensembles ; le premier est composé par les niveaux supérieurs de 1 à 7 inclus, qui sans avoir de pics bien marqués au niveau des longueurs d'onde caractérisant les protéines, montrent malgré tout une intensité non négligeable dans cette zone. Les niveaux profonds sont nettement moins riches. Il est cependant difficile de quantifier les teneurs en protéines d'après l'intensité des pics dans la zone des protéines. En effet il est traditionnel d'utiliser les bandes vers 278-280 nm ; mais en réalité seuls les acides aminés aromatiques sont ainsi caractérisés. Si leurs teneurs sont faibles, les « protéines » ne sont guère visibles. Cette technique est cependant la plus utilisée, malgré ce biais important.

D'après ces profils obtenus par spectrométrie UV, il est possible de calculer certains rapports dont les valeurs sont considérées comme étant caractéristiques d'un type de sol. Par exemple, le rapport E4/E6 (rapport des absorbances à 485 et 665 nm, Figure 7c) est lié à la quantité de produits aromatiques et au degré de condensation des chaines des carbones aromatiques des acides humiques ; il peut être utilisé comme un indice d'humification [34]. Une valeur faible reflète un haut degré de condensation de

ces structures, tandis qu'une valeur élevée indique la présence de grandes quantités de structures aliphatiques et de faibles quantités de structures aromatiques condensées [35]. Mais ce rapport est également dépendant d'autres facteurs, comme le degré d'aromaticité, la taille des particules, les poids moléculaires et l'acidité [36]. Le rapport E270/400 (rapport des absorbances à 270 et 700 nm) caractérise le niveau de dégradation des noyaux phénoliques - quinoides évoluant vers des composés carboxyliques aromatiques plus simples [37]. La valeur de Δlog K (log dans la figure 7c, Δlog K = log A400 – log A600) est un indice d'humification des matières organiques. Trois types d'acides humiques peuvent être ainsi distingués : type A : Δlog K inférieur à 0,6 ; type B : Δlog K entre 0,6 et 0,8 ; type C : Δlog K entre 0,8 et 1,1. Cependant son utilisation est délicate pour les sols [38]. Le rapport E280/664 dépend de la relation entre les matières non humifiées et les fortement humifiées.

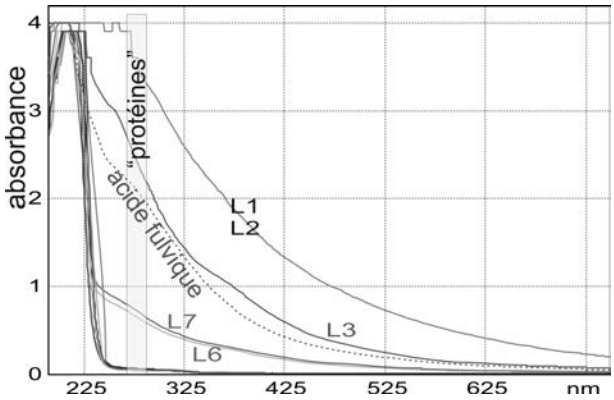


Figure 8 – Profils en spectrométrie UV de la phase soluble extraite des sols et sédiments de la grotte d'El Harhoura 2.

De nombreux rapports sont ainsi utilisés [34, 39] à partir d'une technique simple à mettre en œuvre. Si la technique est simple, les définitions des acides humiques et fulviques sont nombreuses. En effet, elles sont basées sur leurs solubilités respectives dans des produits acides et alcalins, et dépendent donc du produit utilisé et de son pH. Il est alors difficile de comparer les résultats, car la diversité des conditions d'extraction est grande.

4.3 Les équilibres chimiques

La détermination des réactions susceptibles de se produire à chacun des niveaux entre les minéraux précédemment identifiés et les solutions à leur contact constitue la suite logique de cette étude.

Les majeurs analysés dans ces solutions sont les éléments Na, K, Ca, Mg, Si et Fe, ainsi que les anions PO_4, SO_4, NO_3 et Cl. Au sein du système ainsi défini, les bilans réactionnels suivants permettent alors de préciser les équilibres physico-chimiques susceptibles d'intervenir à chaque niveau :

$$(1)\ SiO_2 + 2\ H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4$$

(2) $CaCO_3 + 2\ H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$

(3) $2\ KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 3\ H_2O + 2\ H^+ \rightleftharpoons 3\ Al_2Si_2O_5\ (OH)_4 + 2K^+$

La phosphoferrite ne figure pas dans ces bilans réactionnels car les espèces Fe et PO_4 sont absentes, à la précision des mesures, dans les solutions extraites des niveaux correspondants. Les données standard de formation des différentes espèces intervenant dans ces bilans [40] permettent alors de calculer les enthalpies libres standard réactionnelles, soient respectivement :

(1) $\Delta G^\circ_1 = +\ 22{,}570$ kJ

(2) $\Delta G^\circ_2 = -\ 56{,}214$ kJ

(3) $\Delta G^\circ_3 = -\ 50{,}307$ kJ

Les constantes thermodynamiques standard associées à ces 3 équilibres s'en déduisent immédiatement par :

$$\ln K = -\ \Delta G^\circ / RT$$

Soit numériquement, en log décimaux :

(1) $\log K_1 = -\ 3{,}96$

(2) $\log K_2 = +\ 9{,}85$

(3) $\log K_3 = +\ 8{,}82$

Par ailleurs, le caractère dilué des solutions autorise à identifier les activités des solutés à leurs concentrations respectives et l'activité de l'eau à l'unité. L'activité d'une espèce chimique exprime l'écart entre les propriétés réelles de cette espèce pure ou dans un mélange et ses propriétés dans un état de référence. Les conditions de température et pression standard (*standard temperature and pressure* [STP]) sont définies comme étant 25°C, et une pression de 1 bar). Pour ces conditions STP, les relations traduisant ces équilibres s'écrivent alors :

(1) $\log |H_4SiO_4| \simeq -3,96$

(2) $\log |Ca^{2+}| + 2\ pH + \log P_{CO2} \simeq +\ 9{,}85$

(3) $2 \log |K^+| + 2\ pH\ \simeq +8{,}82$

Les mesures expérimentales sont reportées en fonction des niveaux étudiés afin de visualiser l'accord obtenu dans les conditions STP et pour la valeur de P_{CO2} dans l'atmosphère sous 1 bar soit $10^{-3,5}$ bars (Figure 9).

4.4 Interprétations

Dans les limites de cette approche, les diagrammes obtenus suggèrent que les minéraux dominants (calcite et quartz) sont très sensiblement à l'équilibre avec les solutions pour chacun des niveaux de EH4 à EH11. Il en va qualitativement de même pour l'équilibre muscovite - kaolinite. Les paramètres caractérisant ces bilans réactionnels sont indépendants du Eh, mais dépendent du pH. Les équilibres associés sont compatibles avec la zone de préservation des os et des dents définie par Retallack

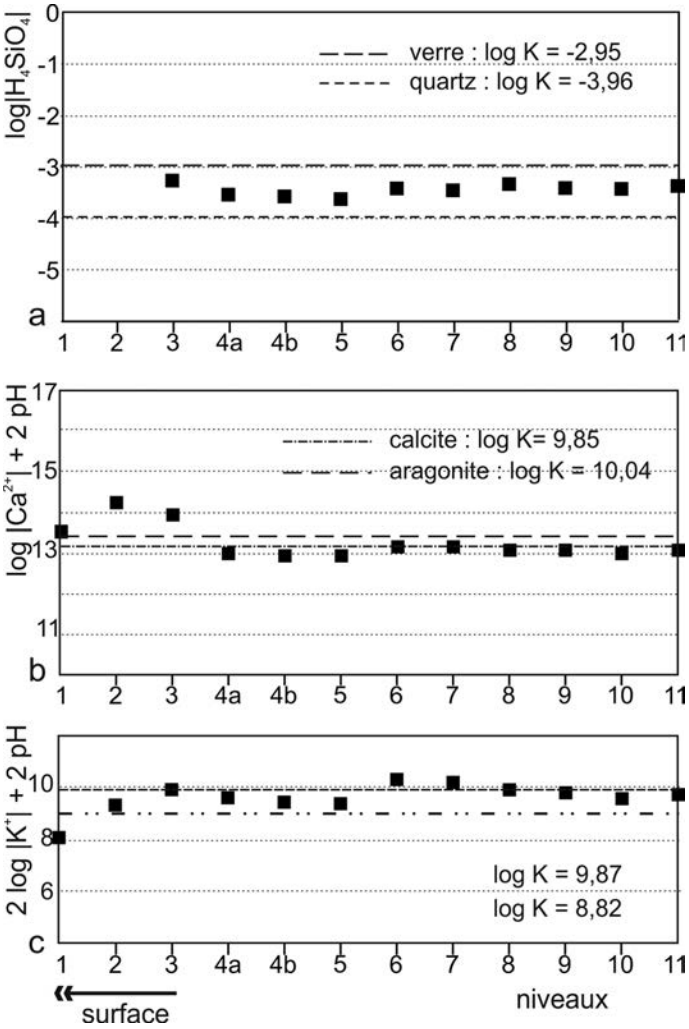


Figure 9 – Évolution suivant les niveaux de la saturation de la solution vis-à-vis (a) du quartz et/ou de la silice amorphe, (b) de la calcite et/ou de l'aragonite, et (c) de l'équilibre muscovite / kaolinite.

[41] concernant l'incidence des processus diagénétiques. En revanche, l'anomalie observée pour les trois premiers niveaux semble liée à des modifications des solutions dues à des apports organiques extérieurs, vraisemblablement en provenance de la couverture végétale sus-jacente. En effet, les solutions correspondantes présentent toutes une turbidité et une coloration brune nettement corrélées avec une teneur en matières organiques dissoutes élevée. C'est la raison pour laquelle le dosage de la silice par colorimétrie n'a pu être effectué dans ces solutions. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration en silice.

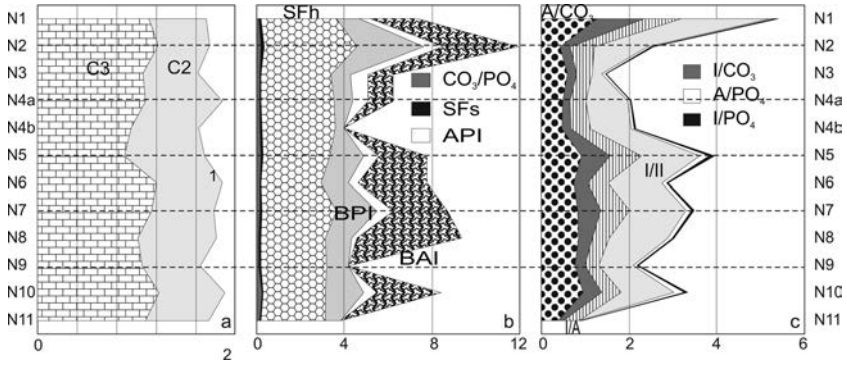


Figure 10 – Évolution des paramètres de structure et de composition des os de la grotte d'El Harhoura 2 [42]. (a) cristallinité d'après les spectres de diffraction X ; (b) rapports CO_3/PO_4 – SFs = cristallinité calculée d'après les surfaces des bandes, SFh = cristallinité calculée d'après la hauteur des bandes, BPI = substitution du carbonate au phosphate de type B, API = substitution du carbonate au phosphate de type B, BAI = substitution du carbonate de type B au type A ; (c) rapports organo-minéral basés sur l'amide A (A), l'amide I (I), l'amide II et CO_3 and PO_4 [42] ([a] d'après les spectres en diffraction X ; [b-c] d'après les données de la spectrométrie infrarouge).

Les modifications des os fossiles, ici des fémurs de *Meriones*, ne dépendent pas de l'âge géologique (Figure 10). D'une part, une caractéristique donnée (rapport carbonate / phosphate, ou amide I / amide II par exemple) des os fossiles ne montre pas une évolution régulière le long de la colonne sédimentaire (Figure 10). D'autre part, chaque caractéristique semble évoluer différemment dans un niveau donné. Enfin, il ne semble pas y avoir de corrélation avec les changements climatiques déduits de l'étude de la faune [42]. Des résultats similaires avaient été décrits dans d'autres sites : le gisement de plein air de Tighenif (Algérie) [43], et celui d'Olduvai (Tanzanie) [44].

La complexité des relations et échanges entre restes d'organismes et sols et/ou sédiments est illustrée par la comparaison des analyses faites sur les échantillons d'El Harhoura 2, représentées dans les Figures 7 et 10. Pour une meilleure visualisation des possibles corrélations entre l'intensité des modifications des os et des particularités sédimentaires, les profils globaux résultant des Figures 7 et 10 ont été groupés dans la Figure 11.

Pour une meilleure visibilité des corrélations potentielles entre l'état de conservation des os et le sédiment encaissant, les profils représentés dans les Figures 7 (sédiment) et 10 (os) ont été cumulés en une seule courbe, et les profils des os ont été mis en parallèle avec les courbes de saturation des solutions extraites des sédiments (Figure 11). Il existe des correspondances entre os et sédiments ; elles peuvent être positives (niveaux 2, 4b, 11 par exemple), ou négatives (niveau 9). La comparaison des courbes de saturation montre que jusqu'au niveau 7, la courbe « calcite » et celle de la composition de l'os ont les mêmes tendances. Il n'en est pas de même pour les niveaux profonds.

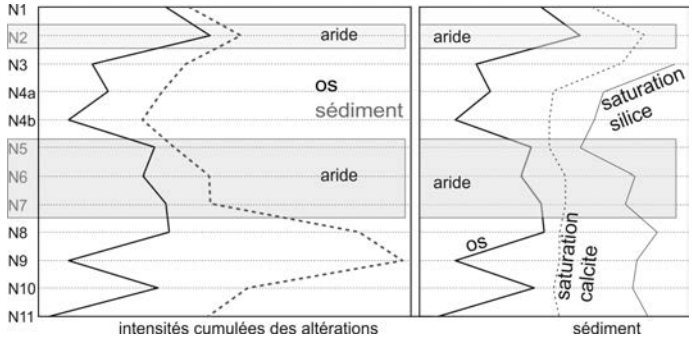


FIGURE 11 – (a) récapitulation des profils des os et des sédiments d'après les Figures 7 et 10 ; (b) profils des os fossiles comparés aux courbes de saturation des sédiments par rapport à la calcite et à la silice (Figure 9).

5 Conclusion

L'exemple de la grotte d'El Harhoura démontre que malgré la multiplicité des paramètres obtenus à partir des os et des sédiments, et la comparaison avec les données taphonomiques « classiques », la compréhension des processus de fossilisation ayant abouti à l'état actuel de conservation des spécimens n'est pas clairement établie [45].

Trois types de paramètres contrôlent la qualité de la conservation des échantillons au cours du temps : (1) l'organisme lui-même et le milieu dans lequel il vit, ainsi que son mode de vie ; (2) les causes de sa mort, avec ou sans prédation ; (3) le milieu sur lequel il repose puis est enfoui.

Parmi les paramètres dépendant de l'échantillon, sa taille, sa morphologie sont les plus souvent pris en considération. L'âge de l'individu compte aussi. Cependant, la structure des tissus minéralisés qui le composent joue un rôle, et pas seulement à cause de la porosité, souvent le seul facteur étudié. La composition de l'échantillon est également à prendre en compte. Les rapports de quantité entre composés organiques et minéraux sont importants, mais insuffisants pour expliquer la diversité des états de conservation. Son mode de vie est important et influe sur la structure et la composition des tissus. Le milieu de vie intervient : par exemple la probabilité qu'un animal vivant sur les berges d'une rivière ou d'un lac tombe dans l'eau pratiquement immédiatement après sa mort est élevée.

Les causes de la mort de l'animal sont également des facteurs non négligeables. La carcasse d'un individu mort de vieillesse n'aura pas le même comportement que celle d'un animal en pleine vigueur mort par accident : la masse musculaire par exemple sera différente, le taux de minéralisation des os également. Dans le cas de la prédation, chaque prédateur a sa propre signature, physique et chimique, même si on ne sait pas encore parfaitement les identifier.

Enfin, le milieu d'enfouissement contraint les derniers facteurs intervenant dans la qualité des fossiles. L'exemple d'El Harhoura présenté ci-dessus montre le rôle de la composition du sol et des sédiments, mais bien d'autres agents sont actifs. La porosité, la granulométrie, le drainage, la température et les divers agents climatiques

sont généralement les plus couramment évoqués, mais il faut également tenir compte des agents biologiques, bactéries et champignons, insectes, racines, etc.

La Figure 1 semble démontrer que les os ne sont pas détruits en milieu alcalin. Mais cela ne signifie pas qu'ils sont dépourvus de modifications. Certes, le nombre d'os et de dents est plus élevé dans les sols ou sédiments alcalins, l'apatite étant très peu, voire insoluble à ces pH, mais les composants organiques (cellulaires ou extracellulaires) y sont particulièrement sensibles. On utilise d'ailleurs souvent de la soude ou de la potasse pour « nettoyer » un os, c'est-à-dire éliminer muscles et graisse. La peau et les muscles notamment sont détruits, mais aussi le périoste, ce qui expose la surface de l'os, devenu poreux : un os contient jusqu'à 30 % de composés organiques + eau, ce qui représente plus de 50 % en volume. La destruction des composés organiques entraine la déstabilisation des éléments minéraux. Les nanocristaux qui composent l'os sont dissociés et l'os se désagrège. La percolation des eaux de pluie entraine ces microcristaux. Il convient de ne pas oublier le rôle des bactéries, et les variations du pH du sol au cours de l'année. Le processus de destruction est plus lent qu'en milieu acide, mais il existe.

La diversité et les interactions de ces facteurs sont telles que chaque site est un cas particulier, et que dans un site donné, la variabilité est élevée. Analyser tous ces facteurs reste fort difficile, même dans le cas de collaborations entre archéozoologues ou paléontologistes, sédimentologistes, pédologues et géochimistes.

Références

[1] C.M. Nielsen-Marsh, C.I. Smith, M.M.E. Jans, A. Nord, H. Kars, M.J. Collins, Bone diagenesis in the European Holocene. II : taphonomic and environmental considerations. Journal of Archaeological Science 34, 1523-1531, 2007.

[2] M.J. Kohn, J. Morris, P. Olin, Trace element concentrations in teeth - a modern Idaho baseline with implications for archeometry, forensics, and palaeontology. Journal of Archaeological Science 40, 1689-1699, 2013.

[3] R.E. Martin, Taphonomy - a process approach. Cambridge Paleobiology series 4, Cambridge University Press, 508 pages, 1999.

[4] A. Galloway, H. Walsh-Haney, J.H. Byrd, Recovering buried bodies and surface scatter : The associated anthropological, botanical, and entomological evidence. *In* : Forensic entomology : The utility of Arthropods in legal investigations, eds. J.H. Byrd, J.L. Castner, CRC Press, Boca Raton FL, p. 223-262, 2001.

[5] C.R. Noto, The influence of post-burial environment and plant-bone interactions on vertebrate preservation : an experimental taphonomic study. Proquest Umi Dissertation Publishing, Ann Arbor Michigan, 248 pages, 2011.

[6] M. Tibbett, D.O. Carter (eds), Soil analysis in forensic taphonomy. Chemical and biological effects of buried human remains. CRC Press, Boca raton FL, 364 pages, 2008.

[7] C.A. Baud, D. Lacotte, Etude au microscope électronique à transmission de la colonisation bactérienne de l'os mort. Comptes rendus de l'académie des sciences de Paris, 298, série II, 507-510, 1984.

[8] H.L. Ehrlich, Geomicrobiology. 3rd edition, M. Dekker Inc., New York, 719 pages, 1996.

[9] A. Rosling, K.B. Suttle, E. Johansson, P.A.W. Van Hees J.F. Banfield. Phosphorous availability influences the dissolution of apatite by soil fungi. Geobiology 5, 265-280, 2007.

[10] A.M. Child, Microbial taphonomy of archaeological bone. Studies in Conservation 40, 19-30, 1995.

[11] R.A. Nicholson, Bone degradation, burial medium and species representation : debunking the myths, an experiment-based approach. Journal of Archaeological Science 23, 513-533, 1996.

[12] A. Sillen, Diagenesis of the inorganic phase of cortical bone. Ined. T.D. Price, The Chemistry of Prehistoric Human Bone. Cambridge University Press, p. 211-229, 1989.

[13] C.T. Dolan, A.L. Brown, R.E. Ritts, Microbiological examination of post mortem tissues. Archeology and Pathology 92, 206-211, 1971.

[14] G.D. Kellerman, N.G. Waterman, L.F. Scharfenberger, Demonstration in vivo of post mortem bacterial migration. American Journal of Clinical Pathology 66, 911-916, 1976.

[15] E.P. Verrecchia, O. Braissant, G. Cailleau, The oxalate carbonate pathway in soil carbon storage : the role of fungi and oxalotrophic bacteria. In : Fungi in biogeochemical cycles, ed. G.M. Gadd, Cambridge University Press, p. 28–50, 2006.

[16] F. Pinzari, J. Tate, M. Bicchieri, Y. Joon Rhee, G.M. Gadd, Biodegradation of ivory (natural apatite) : possible involvement of fungal activity in biodeterioration of the Lewis Chessmen. Environmental Microbiology, doi :10.1111/1462-2920.12027, 2012.

[17] J.R. Philips, D.L. Dindal, Decomposition of raptor pellets. Raptor Research 13, 4, 102-111, 1979.

[18] T.G. Bromage, Interpretation of scanning electron microscope images of abraded forming bone surfaces. American Journal of Physical Anthropology 64, 161-178, 1984.

[19] P. Baveye, P. Vandevivere, B.L. Hoyle, P.C. DeLeo, D. Sanchez de Lozada, Environmental impact and mechanisms of the biological clogging of saturated soils and aquifer materials. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 28, 123-191, 1998.

[20] G. Turner-Walker, The chemical and microbial degradation of bones and teeth. In Advances in human palaeopathology, eds. R. Pinhasi, S. Mays, Wiley and Sons, p. 3-29, 2007.

[21] M.J. Collins, M.S. Riley, A. Child, G. Turner-Walker A basic mathematical simulation of the chemical degradation of ancient collagen. Journal of Archaeological Science 22, 175-183, 1995.

[22] J.P. Texier, J.P. Raynal, D. Lefèvre, Nouvelles propositions pour un cadre chronologique raisonné du Quaternaire marocain. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris 301, 183-188, 1985.

[23] J.C. Plaziat, M. Aberkan, M. Ahmamou, A. Choukri, 2008. The Quaternary deposits of Morocco. In The Geology of Morocco. Structure, stratigraphy and tectonics of the Africa-Atlantic-Mediterranean Triple Junction, eds. A. Michard, O. Saddiqi, A. Chalouan, D. Frizon de Lamotte, Springer-Verlag, Berlin, p. 359-376, 2008.

[24] R.N.E Barton, A. Bouzouggar, S.N. Collcutt, J.L. Schwenninger, L. Clark-Balzan, OSL dating of the Aterian levels at Grotte de Dar es-Soltan I (Rabat, Morocco) and possible implications for the dispersal of modern *Homo sapiens*. Quaternary Science Reviews 28, 1914-1931, 2009.

[25] E. Stoetzel, L. Marion, R. Nespoulet, M.A. El Hajraoui, C. Denys, C.,Taphonomy and Palaeoecology of the Late Pleistocene to Middle Holocene small mammal succession of El Harhoura 2 cave (Rabat-Temara, Morocco). Journal of Human Evolution 60, 1-33, 2011.

[26] Z. Jacobs, R.G. Roberts, R. Nespoulet, M.A. El Hajraoui, A. Debénath, Single grainOSL chronologies for Middle Palaeolithic deposits at El Mnasra and Le Harhoura 2, Morocco : Implications for Late Pleistocene human - environment interactions along the Atlantic coast of northwest Africa. Journal of Human Evolution 62, 377- 394, 2012.

[27] N. Janati Idrissi, C. Falguères, M. Mustapha Haddad, R. Nespoulet, M.A. El Hajraoui, A. Debénath, L. Bejjit, J.J. Bahain, P. Michel, T. Garcia, L. Boudad, L., K. Le Hammouti, A. Oujja, Datation par ESR - U/Th combinées de dents fossiles des grottes d'El Mnasra et d'El Harhoura 2, région de Rabat - Témara. Implications chronologiques sur le peuplement du Maroc Atlantique au Pléistocène supérieur et son environnement. Quaternaire 23, 25-35, 2012.

[28] L. Boudad, K. El Hammouti, R. Nespoulet, M.A. El Hajraoui, Le remplissage sédimentaire. Etude préliminaire. In : Préhistoire de la région de Rabat - Témara, Villes et sites archéologiques du Maroc, eds M.A. El Hajraoui, R. Nespoulet., A. Debénath, H.L. Dibble, Inst. Nat. Sci. Archéol. Patrimoine, Rabat, vol. III, p. 31-34, 2012.

[29] R. Nespoulet, A. Debénath, A.M. El Hajraoui, P. Michel, E. Campmas, A. Oujaa, A. Ben Cer, F. Amani, E. Stoetzel, L. Boudad, Le contexte archéologique des restes humains Atériens de la région de Témara (Maroc). Apport des fouilles des grottes d'El Mnasra et d'El Harhoura 2. In : Le Quaternaire marocain dans son contexte Méditerranéen. Actes des 4è Rencontres des Quaternaristes Marocains (RQM4), Oujda (November 2007), eds H. Aouraghe, H., Haddoumi., K. El Hammouti, Publication de la faculté des Sciences d'Oujda, p. 356-375, 2008.

[30] V.C. Farmer (ed), 1974. The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society, London, 351-363.

[31] B.J. Saïka, G. Parthasarathy, Fourier transform infrared characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. Journal of Modern Physics 1, 206-210, 2010.

[32] L. Vaculikova, E. Plevova, S. Vallova, I. Koutnik, Characterization and differentiation of kaolinites from selected Czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis. Acta Geodynamica et Geomaterialia 8, 59-67, 2011.

[33] V. Sontevska, G. Jovanovski, P. Makreski, A. Raskovska, B. Soptrajanov, B., Minerals from Macedonia. XXI Vibrational spectroscopy as identificational tool for some phyllosilicate minerals. Acta Chimica Slovenica 55, 757-766, 2008.

[34] O. Purmalis, M. Klavins, Comparative study of peat humic acids by using UV spectroscopy. Proceedings of the 1st Annual International Interdisciplinary Conference, AIIC 24-26 April, Açores, Portugal, 2013.

[35] Y. Chin, R.G. Aiken, M.K. Danielsen, Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances : the role of molecular weight and aromaticity. Environmental Science & Technology 31, 1630 -163, 1997.

[36] C.S. Uyguner, C. Hellriegel, W. Otto, C.K. Larive, Characterization of humic substances : Implications for trihalomethane formation. Analytical and Bioanalytical Chemistry 378, 1579-1586, 2004.

[37] C.S. Uyguner, M. Bekbolet, Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV- vis and fluorescence spectroscopy. Catalysis Today 101, 267-274, 2005.

[38] S.S. Fong, I.L. Lau, W.N. Chong, J. Asing, M. Faizal, M. Nor, A. Satirawaty, M. Pauzan, Characterization of the coal derived humic acids from Mukah, Sarawak as soil conditioner. Journal of the Brazilian Chemical Society 17, 582-587, 2006.

[39] P. Manninen, J. Mäkelä, Humic and fulvic acids in groundwater - a preliminary research. Posiva, working report 2006-42, 28 pp.

[40] R.A. Robie, B.S. Hemingway, J.T. Fisher, Thermodynamics properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and higher temperatures. Geological Survey Bulletin 1452, 464 pages, 1979.

[41] G. Retallack, Completeness of the rock and fossil record : some estimates using fossil soils. Paleobiology 10, 59-78, 1984.

[42] B. Farre, P. Massard, J. Nouet, Y. Dauphin, Preservation of rodent bones from El Harhoura 2 cave (Morocco, Neolithic - Middle Palaeolithic) : Microstructure, mineralogy, crystallinity and composition. Journal of African Earth Sciences 92, 1-13, 2014.

[43] Y. Dauphin, C. Kowalski, C. Denys, Assemblage data and bone and teeth modifications as an aid to paleoenvironmental interpretations of the open-Air Pleistocene site of Tighenif (Algeria). Quaternary Research 42, 340-349, 1994.

[44] Y. Dauphin, C.T. Williams, P. Andrews, C. Denys, Y. Fernandez-Jalvo, Diagenetic alterations of micromammal fossil bones from Olduvai Bed I of the Lower pleistocene sequence at Olduvai Gorge, Tanzania. Journal of Sedimentary Research 69, 612-621, 1999.

[45] Y. Dauphin, P. Massard, Diagenèse des os de rongeurs fossiles d'El Harhoura 2 (Maroc) : microstructure *versus* composition globale. Travaux de l'Institut Scientifique, Série Générale, N° 8, 31-42, 2015.