Effets de la prédation sur la microstructure et la composition des tissus minéralisés

Yannicke Dauphin[1], Alain Denis[2], Christiane Denys[1]

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

[2] Département « Géosciences », Université Paris 11

L'une des définitions de la prédation est : « Mode de nutrition très répandu dans le règne animal et qui consiste à s'emparer d'une proie (animale ou végétale) pour la dévorer et se nourrir de sa substance. » Il s'agit d'un phénomène complexe faisant intervenir plusieurs agents biologiques dès la première phase d'ingestion de la proie (mastication, action des glandes salivaires, choix des parties à ingérer), puis lors de sa digestion et enfin le rejet des restes non assimilables (sous forme de pelotes ou de crottes). Mais l'effet de la prédation ne se limite pas à la capture de proies vivantes. Les rejets de digestion, les proies entières ou partielles abandonnées sur le terrain sont elles aussi l'objet d'attaques qui vont les modifier. Dans ce cas, les agents climato-édaphiques se combinent aux agents biologiques pour provoquer des altérations supplémentaires [1, 2]. Les charognards ont donc un rôle au moins aussi important que les prédateurs mammaliens ou aviens (type rapaces nocturnes, diurnes, mammifères carnivores). Les plus connus sont les mammifères de type hyène, les oiseaux de type vautour, gypaète, ou encore les crocodiles. Mais il existe de nombreux autres organismes capables de « nettoyer » une carcasse, et même de détruire les os. En effet, bien que de petite taille, voire microscopiques, les insectes, les champignons et les bactéries sont très efficaces, mais ne capturent pas les proies. Ce ne sont pas des prédateurs au sens strict. En revanche, ils contribuent à dégrader les carcasses laissées à l'abandon. Leurs effets ne seront donc pas développés dans ce chapitre, mais apparaitront dans les chapitres diagenèse et interactions avec les sédiments.

La prédation est une phase clé dans l'histoire de la plupart des fossiles, puisqu'elle provoque les premières modifications de la proie. Ces modifications sont dues à des agents mécaniques (bec, serres, dents...) et chimiques (digestion). Chacun de ces agents laisse des marques, des traces caractéristiques qui permettent d'identifier le prédateur de façon plus ou moins précise. Les altérations le plus immédiatement

visibles sont celles résultant des actions mécaniques (fractures, stries, etc.), et celles affectant la surface (enfoncements, traces de canines, altérations de l'émail des dents, abrasion des épiphyses, perforations) [1, 2]. D'après ces critères, Andrews [3] a établi une classification des prédateurs (oiseaux de proie et mammifères carnivores) en milieu terrestre. Mais d'après le pH et la quantité d'eau dans les pelotes, Leprince *et al.* [4] ont reconnu trois groupes avec une répartition différente des mêmes prédateurs.

Des changements de microstructure et de composition des tissus squelettiques de la proie peuvent également être mis en évidence. En effet, depuis Réaumur [5] il est reconnu que l'action chimique est plus importante que l'action mécanique dans les processus digestifs. L'éventail des proies et prédateurs étudiés en ce domaine est très restreint, mais comme pour les fractures et altérations superficielles, il semble que les modifications induites par la digestion sont caractéristiques du type de prédateur [6-10]. Ce chapitre illustre quelques cas afin de mettre en évidence le potentiel de ce type d'observations. Les données sur la structure et la composition des os et dents non encore soumis à la prédation sont présentées dans la partie consacrée aux rapports avec la géologie, dans le chapitre diagenèse.

1 Les os

1.1 Structure

De nombreux mammifères carnivores se nourrissent de petites proies, et le plus souvent ils digèrent les os. Toutefois, l'examen des os et dents trouvés dans des fèces du renard des sables (*Vulpes rueppelli*) d'Égypte montre que la surface et la structure sont fortement altérées (Figure 1a). Dans l'exemple illustré, la surface est granuleuse, mais dans la même accumulation, les surfaces des zones articulaires peuvent être très lisses. La composition chimique est également modifiée par la digestion [11].

Les surfaces osseuses extraites de pelotes de rapaces peuvent être recouvertes de débris végétaux, de plumes..., ou au contraire décapées, laissant ainsi apparaitre la structure interne. Les cavités peuvent être remplies de corpuscules ovoïdes de petite taille dont, sur la simple forme, la nature ne peut être précisée (Figure 1b). L'os tend parfois à se déliter (Figure 1c). L'existence des ostéones favorise la circulation des liquides digestifs et la dissolution, et de nombreuses fentes apparaissent rapidement (Figure 1d). Néanmoins, les fractures réalisées sur de tels spécimens montrent que l'organisation interne en contre-plaqué (plywood) semble intacte (Figure 1e). Un agrandissement d'un ostéone montre les canalicules et le réseau perforé de ses parois (Figure 1f).

1.2 Composition

La composition chimique élémentaire des os extraits de pelotes ou de fèces est modifiée (Figure 2). Ces enrichissements ou appauvrissements en éléments mineurs (Figure 2a) ou majeurs (Figure 2b) dépendent de la proie et du prédateur [6-11]. Dans les cinq exemples présentés Figure 2, les os extraits de pelotes de falconidés sont modifiés de façon différente, mais en l'absence de données précises sur le prédateur et la proie, il n'est pas possible de conclure sur la cause de ces différences. En fait, il est très

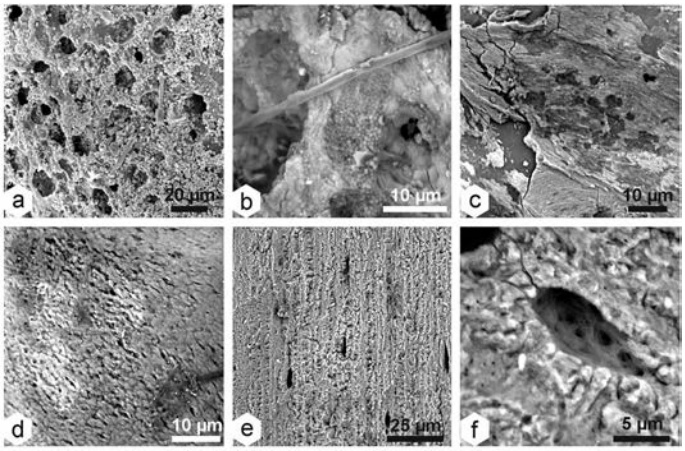


FIGURE 1 – Aspects et structures d'os de rongeurs extraits de fèces (a) et de pelotes de régurgitation de rapaces (b-f). (a) surface altérée montrant les alvéoles de la zone articulaire d'un os long dans une fèce de renard des sables (*V. rueppelli*) ; (b) os dans une pelote de rapace montrant des résidus et des encroûtements locaux secondaires ; (c) surface écaillée dans une pelote de grand-duc (*Bubo bubo*) ; (d) surface d'un os long montrant l'apparition de microfentes probablement dues en partie à la déshydratation ; (e) fracture d'un os long de *Meriones* montrant la structure lamellaire et les ostéones dans une pelote de chouette effraie (*Tyto alba*) ; (f) détail d'un ostéone montrant les canalicules et la paroi poreuse.

probable que proie et prédateur ont un rôle dans les modifications de la physico-chimie des éléments osseux et dentaires. En effet, le degré de minéralisation et les dimensions des cristaux d'apatite (cristallinité) des os varient avec l'âge de la proie [12]. Côté prédateur, les Tytonidae, falconidés et mammifères carnivores sont répartis dans des catégories de digestion d'intensité croissante selon Andrews [3]. De plus, il a été démontré que le contenu et le pH des sucs digestifs des oiseaux de proie variaient selon l'âge de l'oiseau, et l'intervalle de temps entre les repas [4].

La spectrométrie infrarouge (FTIR) permet de détecter des changements dans la minéralogie du tissu *s. st.*, mais aussi de déterminer la nature de remplissages secondaires. Pour un tissu tel que l'os, composé de minéral et de phases organiques, elle offre plus de possibilité que la diffraction X, traditionnellement utilisée [14, 15]. En effet, celle-ci ne « voit » pas les composés organiques, puisqu'ils ne sont pas sous forme cristalline.

Un autre facteur intervient : l'intervalle de temps entre le rejet des pelotes et la récolte. Si ce point est facile à contrôler dans une étude expérimentale en parc animalier, il n'en est pas de même dans la nature. Ainsi, il est difficile de déterminer l'origine des différences observées dans une accumulation de pelotes de *Bubo* récoltées à Olduvai : vieillissement du rapace donc changement des paramètres de la digestion, ou vieillissement des pelotes après le rejet (Figure 3) (notamment exposition aux facteurs climato-édaphiques). Il est généralement admis que les phases organiques insolubles (majoritairement, mais pas uniquement composées de collagène), résistent mieux aux agents diagénétiques *s.l.* En fait, la comparaison du contenu de cinq pelotes et d'os frais de deux rongeurs montre que les phases solubles (Figure 3a-b) sont nettement

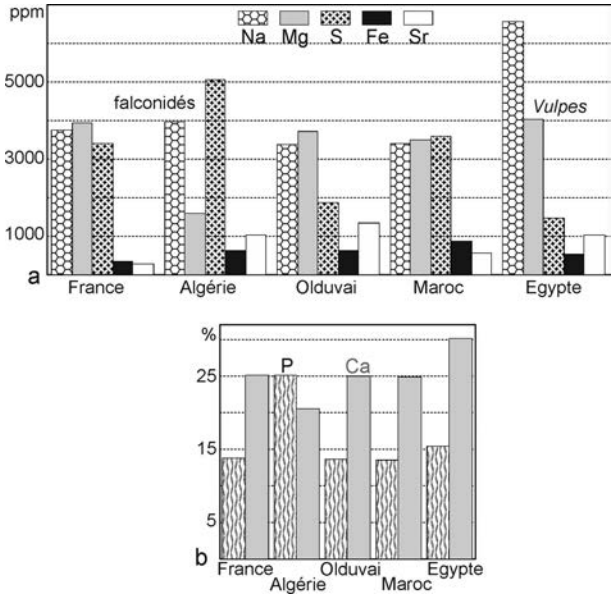


FIGURE 2 – Composition chimique élémentaire moyenne en éléments mineurs (a) et majeurs (b) d'os extraits de pelotes de régurgitation de rapaces nocturnes et diurnes (France, Algérie : *Falco peregrinus*, Tanzanie Olduvai : *Bubo verreauxii* et Maroc : *Bubo ascalaphus*), et de fèces de carnivores (Égypte) [12, 13]. La composition chimique des tissus non digérés est illustrée dans le chapitre 2.

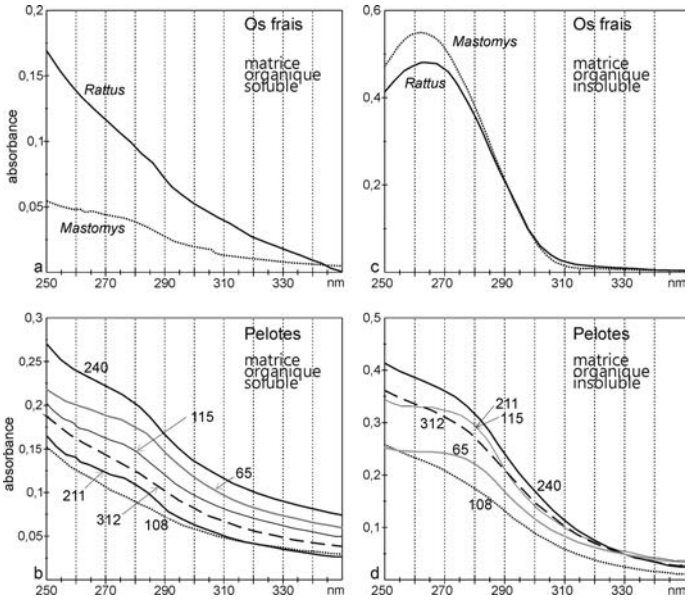


FIGURE 3 – Spectres UV montrant les compositions des phases organiques solubles (a, b) et insolubles (c, d) extraites d'os frais (a, c) et de pelotes de rapaces (c, d).

moins modifiées que les phases insolubles (Figure 3c-d). Les analyses en acides aminés de ces échantillons confirment ces résultats [7].

Les analyses isotopiques sur les os et dents de rongeurs extraits de pelotes de rapaces ou de fèces sont très rares. Il semble que les régimes alimentaires ou le climat puissent être reconstitués à partir des signaux isotopiques d'os et de dents de rongeurs [16, 17]. Cependant, les données ont été obtenues sur des restes squelettiques extraits de pelotes, et aucune comparaison avec des animaux n'ayant pas subi de digestion n'est présentée. Or, Bada *et al.* [18] ont montré expérimentalement que l'hydrolyse des ponts peptidiques avait des effets variables sur les isotopes des protéines. Il est donc très probable que la digestion n'est pas sans modifier certains rapports isotopiques, notamment ceux des matrices collagéniques, les plus utilisées.

2 Les dents

2.1 Structure

La surface des molaires met à jour, chez les rongeurs adultes, la dentine qui, moins dure que l'émail, est en creux. Sur les dents extraites de pelotes, les creux provenant de l'usure des cuspides sont souvent enrichis en débris de toute sorte (Figure 5a-b) [11]. Les extrémités des incisives sont souvent émoussées par la digestion, mais les cassures montrent la structure habituelle : émail externe, dentine interne (Figure 5c). L'émail, réputé très dur et très résistant à toute altération, est cependant nettement attaqué par la digestion (Figure 5d-f). Les prismes deviennent plus ou moins disjoints (Figure 5d). Parfois la dissolution due à HCl présent dans l'estomac attaque de façon préférentielle les prismes selon leur orientation (Figure 5e). Lorsque les prismes sont conservés, les fibres parallèles qui les composent ont tendance à se dissocier (Figure 5f), ce qui entraine la disparition rapide du tissu. Sur les cassures, le contenu organique des tubules de la dentine peut être conservé, alors que le tissu minéralisé intertubulaire est plus fortement attaqué (Figure 5g). Des surfaces polies à travers l'épaisseur de la dent ne montrent pas de telles modifications, qu'il s'agisse de l'émail dont les prismes et les fibres sont parfaitement reconnaissables (Figure 5h), ou de la dentine (Figure 5i).

2.2 Composition

Les faibles dimensions des dents de rongeurs ne favorisent pas les analyses. Il est en effet difficile de séparer mécaniquement émail et dentine, et dans le cas d'une séparation réussie, les faibles quantités de matériel ne permettent pas de diversifier les techniques. Les analyses localisées sont donc privilégiées.

La digestion ne provoque pas de transformation de la minéralogie : émail et dentine sont encore en apatite. Les analyses à la microsonde électronique, système qui permet de contrôler l'état de l'échantillon et de vérifier la nature de la zone étudiée, montrent que la composition chimique élémentaire de ces tissus n'est plus celle des tissus frais [6, 8]. Le changement le plus évident est la perte de Mg dans la dentine des dents à croissance continue ou prolongée (Figure 5a) [8]. Dans certains sites, l'influence du milieu apparait : la dentine des molaires de rongeurs collectées dans des pelotes de rapaces à Olduvai (Tanzanie) est enrichie en Sr. Or cette région est connue pour

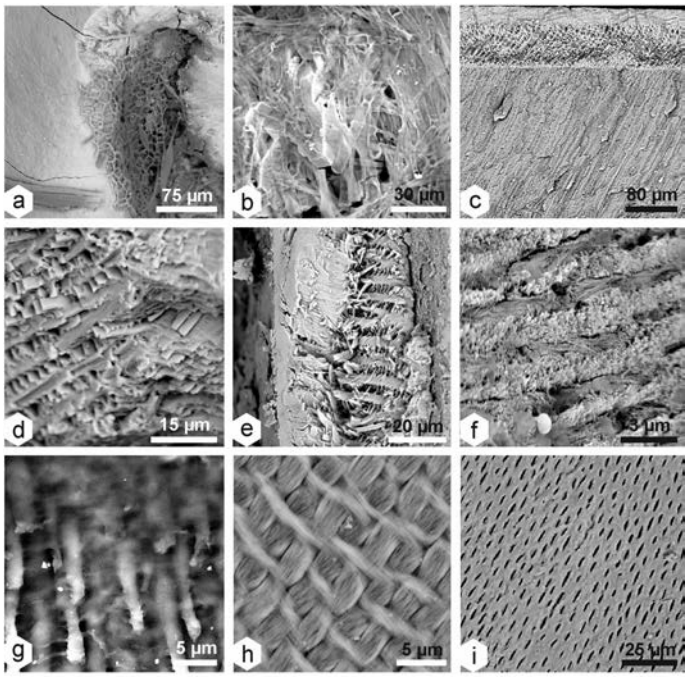


FIGURE 4 – Aspects et structures de dents de rongeurs extraites de pelotes de régurgitation de rapaces. (a) cuspide d'une molaire partiellement remplie de dépôts secondaires ; (b) détail des dépôts, probablement des champignons ; (c) cassure montrant que les deux couches de tissu : émail et dentine, sont conservées et que leur structure est visible ; (d) cassure montrant que l'émail est écaillé dans une pelote de grand-duc – la structure en bandes composées de prismes dont l'orientation change à chaque bande est conservée ; (e) émail fortement dissous dans une dent d'*Apodemus* extraite d'une pelote de faucon ; (f) détail des prismes montrant que les fibres sont plus ou moins disjointes ; (g) les processus cellulaires des tubules de la dentine sont mieux préservés que le tissu minéralisé dans une pelote de faucon ; (h) surface polie dans l'épaisseur de la dent : la structure de l'émail est conservée dans une pelote de grand-duc ; (i) structure de la dentine du même échantillon.

ses laves qui sont parmi les plus alcalines au monde. Les os de rongeurs capturés de cette région par nos soins ne sont pas enrichis en Sr [19]. Il est donc probable qu'une exposition à l'environnement des pelotes après leur rejet est à l'origine de cette forte teneur. Les pelotes étant encore entières et en accumulation à la surface du sol lors de leur collecte, on doit exclure un lessivage violent. Mais il est très peu probable que la digestion puisse avoir provoqué cet enrichissement. Les eaux de percolation enrichies en Sr par les laves, ou une nourriture végétale hydratée donc enrichie en Sr des rongeurs fouisseurs peuvent être à l'origine de cette caractéristique. Dans ce site, les modifications des éléments majeurs (Ca et P) sont moins visibles (Figure 5b-c) : l'émail reste plus riche en Ca et P que la dentine, et les rapports Ca/P demeurent proches de ceux des tissus frais.

L'inégalité des modifications chimiques de l'émail et de la dentine des incisives et des molaires apparait clairement quand on compare les rapports de certains éléments mineurs et des deux majeurs, P et Ca (Figure 6). Ces rapports sont généralement

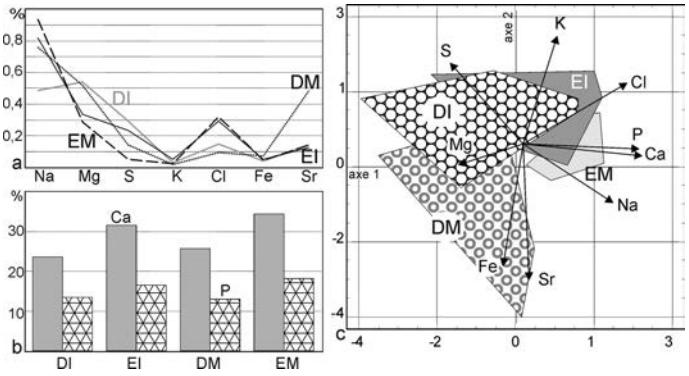


Figure 5 – Composition de dents soumises à la prédation dans des pelotes actuelles (*Bubo verreauxii*) récoltées à Olduvai (Tanzanie). (a) composition chimique élémentaire moyenne en éléments mineurs ; (b) composition chimique élémentaire moyenne en éléments majeurs ; (c) analyse multivariée en composantes principales montrant que la dentine est riche en Mg et S, alors que l'émail est riche en P, Ca, Na et Cl. (DM = dentine des molaires ; DI = dentine des incisives ; EM = émail des molaires ; EI = émail des incisives.)

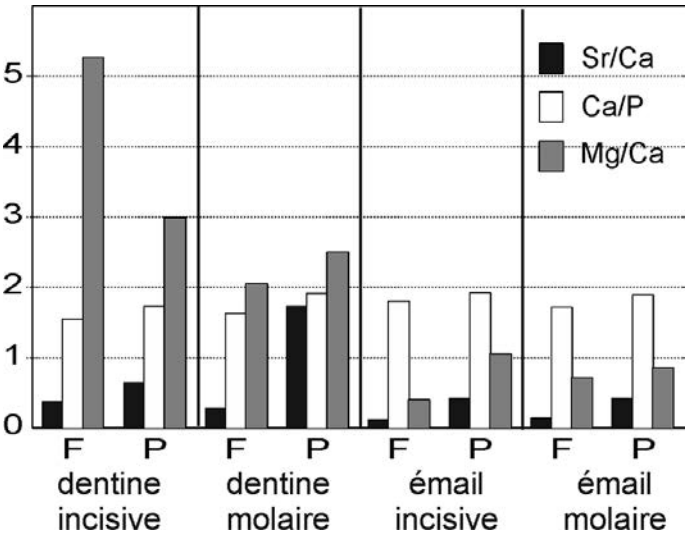


Figure 6 – Exemples de rapports d'éléments chimiques dans les tissus dentaires frais (F) ou extraits de pelotes de rapace (P).

utilisés pour reconstituer les régimes alimentaires et les migrations à partir des dents et des os [20-23], mais dès cette phase de la fossilisation, ils sont modifiés.

Les cartographies chimiques élémentaires apportent des renseignements précis sur les variations de composition dans une dent, voire un tissu. De plus, il devient possible de déterminer si les changements microstructuraux et de composition sont corrélés. Dans l'incisive de rongeur présentée Figure 7, les structures de l'émail (de type unisérié) et de la dentine n'ont pas été affectés, à cette échelle d'observation, par la digestion (Figure 7a). De même, les principales caractéristiques chimiques sont conservées :

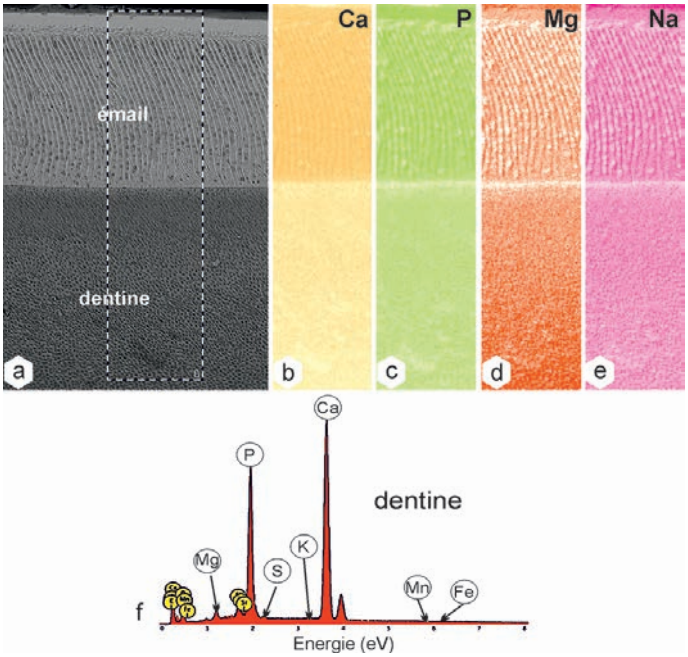


FIGURE 7 – (a-e) cartes de répartition de quelques éléments chimiques majeurs (P, Ca) et mineurs (Mg et Na) dans une incisive de rongeur extraite d'une pelote de rapace ; (f) spectre de la dentine.

l'émail est plus riche en Ca et P que la dentine (Figure 7b-c), mais la dentine est plus riche en Mg (Figure 7d). Par contre les teneurs en Na ne sont plus conformes à celles d'une dent non digérée (Figure 7e). Le spectre montre que la dentine, tissu considéré comme le plus sensible à la diagenèse, de cette dent n'est pas enrichie en Fe ou Mn (Figure 7f).

La composition élémentaire seule est, comme la minéralogie, insuffisante pour estimer l'ampleur et la nature des modifications. Un autre type d'analyse localisée est la spectrométrie infrarouge, sous forme de spectres ou de cartes. Cette technique montre que la composition des incisives de *Meriones* d'une pelote de *Bubo* n'est pas intacte (Figure 8a-e), bien que la microstructure des tissus soit conservée, et que les différences entre émail et dentine persistent [24]. À partir de ces données (spectres ou cartes), il est possible d'estimer les rapports entre composés organiques et minéraux, entre carbonates et phosphates, etc., tout en les localisant avec précision sur l'échantillon [24-28]. On obtient ainsi une carte de la répartition des altérations (Figure 8f-g), sur laquelle il apparait que la couche superficielle d'émail possède une composition différente de celle de l'épaisse couche interne, ce qui pourrait correspondre à son altération préférentielle lors de la digestion.

Il est également possible de quantifier ces rapports d'après les cartographies infrarouges (Figure 9). Les variations individuelles dans une espèce, et les différences entre espèces existent (Figure 9 : R, M1, M2). Cependant, les rapports des deux dents de

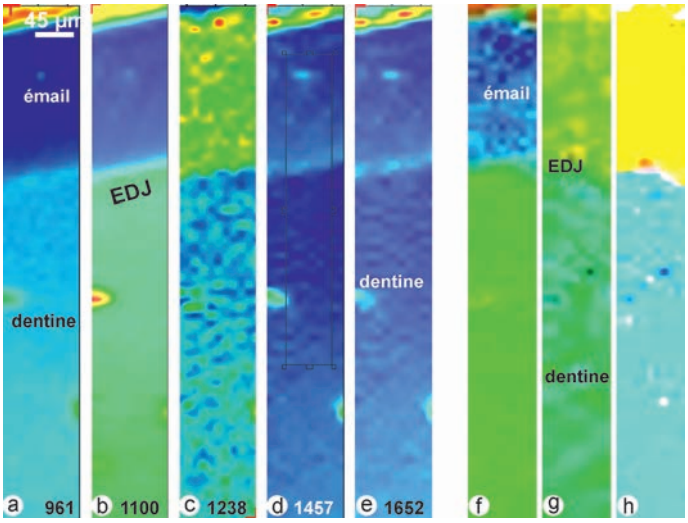


FIGURE 8 – Composition globale par cartographie infrarouge d'une incisive de *Meriones* extraite d'une pelote de *Bubo* [19]. (a-b) bandes ν1 PO_4, l'émail (bleu foncé) est plus minéralisé que la dentine et contient plus de phosphore ; (c) bande amide III (phase organique) ; (d) bande ν3 CO_3 ; (e) bande amide I (phase organique) ; (f) carte du contenu en PO_4 entre 900 et 1 200 cm^{-1} ; (g) carte du contenu en phase organique entre 1 580 et 1 720 cm^{-1} ; (h) rapports des deux cartes f et g montrant la nette différence entre émail et dentine ; (a-e) cartes établies pour un nombre d'onde (indiqué en bas à droite de chaque carte). (EDJ = jonction dentine – émail.)

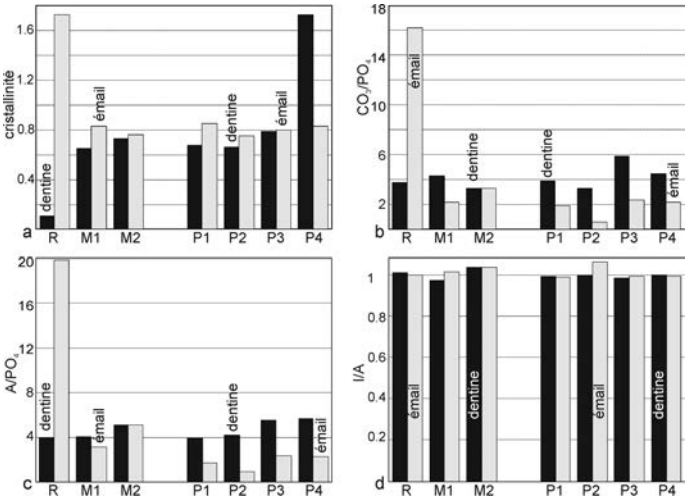


FIGURE 9 – Composition globale d'après les données acquises en spectrométrie infrarouge de l'émail et de la dentine dans des spécimens frais et extraits de pelotes. Spécimens frais : R = *Rattus* ; M1, M2 = *Meriones* ; P1, P2, P3, P4 = dents de *Meriones* extraites de pelotes de divers rapaces. (a) cristallinité ; (b) rapport carbonate sur phosphate ; (c) rapport organique / minéral d'après la bande organique amide A et une bande phosphate ; (d) rapport de deux bandes relatives à des composés organiques.

Meriones sont similaires, tout en étant nettement différents de ceux de *Rattus*. Les incisives de *Meriones* des diverses pelotes présentent des points communs : le rapport A/PO4 (amide A des composés organiques et ions phosphates) est plus élevé dans l'émail que dans la dentine (Figure 9c), mais la cristallinité, c'est à dire les dimensions des cristaux, semble plus variable (Figure 9a).

Bien que réalisée sur un trop petit nombre de spécimens pour avoir une valeur statistique, l'association de ces divers paramètres de structure et de composition semble pouvoir permettre d'identifier un prédateur, ou tout au moins sa catégorie [24].

Sur des dents de grande taille, il est relativement aisé de séparer émail et dentine, afin d'en extraire les composés organiques et de les analyser. Les dents de rongeurs sont petites, et les relations topographiques entre émail et dentine sont complexes, de telle sorte que les données analytiques de ce type (composition en acides aminés par exemple) sur ces tissus issus de pelotes de rapaces ou de fèces de carnivores sont absentes de la littérature.

3 Expériences de digestion *in vivo* et *in vitro*

La taphonomie expérimentale est recommandée par Efremov [29] pour comprendre les altérations des fossiles. Elle peut se décliner à plusieurs échelles d'observation : du démantèlement des carcasses jusqu'aux microstructures et à la composition chimique. Elle peut se pratiquer sur le terrain ou en laboratoire. Il est également possible de considérer le point de vue de la digestion et celui de l'influence du milieu d'enfouissement. De nombreuses études sont consacrées à l'identification des marques de la prédation sur des restes actuels. Les critères les plus fréquemment utilisés sont d'ordre macroscopique (type d'os et de dents conservés, aspect des fractures, de la surface des os et des dents à faible grandissement (*cf.* chapitre 18) et hors du cadre de ce chapitre.

3.1 Un bref historique

Les expériences entreprises pour comprendre les mécanismes de la digestion n'ont généralement pas pour finalité la taphonomie. Leur but était la compréhension de la physiologie de l'organisme, herbivore ou carnivore.

Avant d'identifier les traces sur les os et dents fossiles, il est nécessaire de trouver les acteurs de la digestion, et ceux de la fossilisation. Réaumur [5] a montré que la digestion était « chimique » (Figure 10), en faisant ingurgiter à un milan un tube métallique perforé contenant de la viande. Bien que le tube ne soit pas déformé, la viande est devenue plus ou moins liquide. Le liquide digestif recueilli sur des éponges est acide. De même, les os ingérés par un chien deviennent mous et des couches ont disparu. Ces résultats furent confirmés par Stevens [30]. Beaumont [31], dont le texte fut annoté par Combe [32], a démontré expérimentalement que la salive et les produits délivrés par le pancréas avaient un rôle actif dans la digestion, ainsi que la température. La nature de l'acide (HCl) présent dans l'estomac fut précisée par Prout [33].



DES SCIENCES. 461

SUR LA DIGESTION DES OISEAUX.

SECOND MEMOIRE.

De la manière dont elle ſe fait dans l'eſtomac des Oiſeaux de proie.

Par M. DE REAUMUR.

b

FIGURE 10 – (a) portrait de Réaumur ; (b) titre de son mémoire présenté à l'académie des sciences [5].

Les prédateurs des petits mammifères sont essentiellement des oiseaux de proie et des petits ou moyens carnivores. La composition des sucs digestifs pendant la digestion est très peu connue ; les quelques données disponibles correspondent à des prélèvements du liquide présent dans des pelotes fraichement régurgitées. Des enzymes variées telles que la pepsine, associées à du HCl ont été décrits dans le proventricule (estomac glandulaire), le pancréas sécrétant, entre autres, de la trypsine, de la chymotrypsine et carboxypeptidase afin de digérer protéines, sucres et graisses [4, 34-35].

Le système digestif des oiseaux varie en longueur et structure, de telle sorte que de grandes variations existent quant aux résultats de la digestion dont la durée est inégale. Ainsi le gésier des oiseaux de proie est moins musculeux que celui des granivores ; il sert à comprimer en une pelote tous les restes indigestes (plume, poil, os. . .), pelote qui ensuite sera transférée vers la première poche de l'estomac (proventriculus), où elle restera plusieurs heures avant d'être rejetée [36].

Il existe également de grandes différences entre les mammifères carnivores et herbivores. La salive d'un carnivore ne contient pas d'enzymes digestives ; généralement, ces animaux ne mastiquent pas leur nourriture. Les dents servent à déchirer la proie et à broyer les os. L'estomac des carnivores secrète des enzymes digestives très efficaces, et une quantité d'HCl environ dix fois supérieure à celle d'un humain. Le pH moyen est égal ou inférieur à 1.

3.2 Digestion *in vivo*

Si de nombreuses expériences de nourrissage de rapaces ou de carnivores ont été réalisées, les résultats concernent principalement les fractures, les marques, etc. Toutefois, Houston et Copsey [37] ont évalué les altérations de la composition des os (côtes de mouton) chez le gypaète barbu, en fonction du pH et de la durée de la digestion (Figure 11). Les pertes pondérales des os digérés concernent la phase minérale, mais aussi la matrice organique.

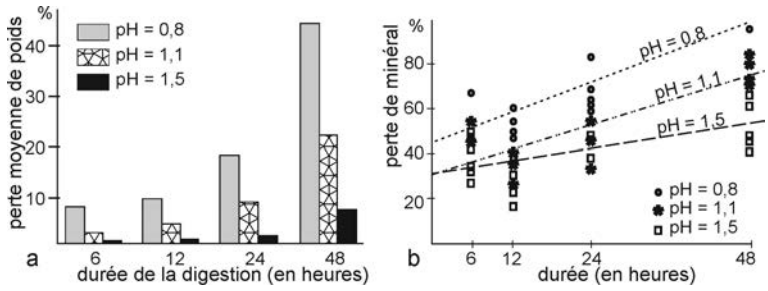


Figure 11 – Évaluation des altérations de la composition des os par la digestion du gypaète barbu [37]. (a) perte moyenne en poids selon le pH et la durée ; (b) perte de poids du composant minéral des os.

3.3 Digestion *in vitro*

Un os long et un pelvis de rongeur dont les chairs restant après un dépeçage manuel ont été éliminées par ébullition dans de l'eau, ont été soumis à l'action de HCl à 20°C, pH 1, pendant 4 h [38]. L'os long ne présente aucune altération de forme, mais il est devenu mou et translucide, car il est fortement déminéralisé (Figure 12a). Sa surface est devenue très rugueuse et les cavités naturelles sont agrandies. Il ne reste rien du pelvis, totalement dissous. Un second essai a associé une attaque acide dans des conditions identiques, suivie d'une hydrolyse enzymatique dans de la pronase (une protéase à large spectre) dans un tampon d'acétate de calcium pendant 23 h (37°5 à pH 7,4) [38]. Les os longs ayant subi l'attaque acide puis enzymatique présentent un aspect équivalent à celui des os digérés par un rapace diurne. Il y a des perforations importantes des épiphyses et des craquelures.

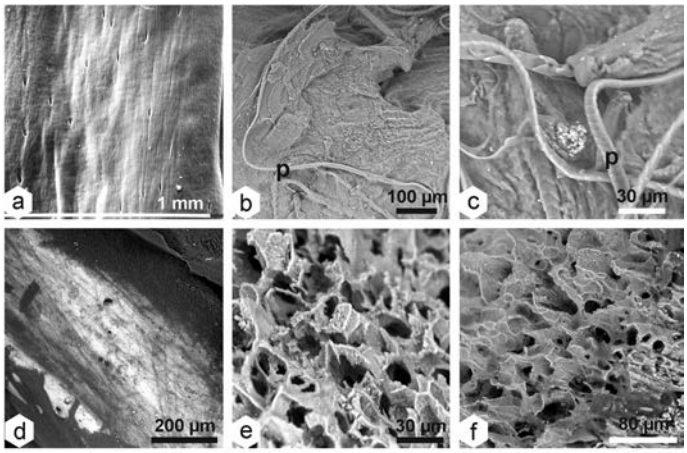


Figure 12 – Aspects d'os longs soumis à l'action de HCl (a-c) et d'enzymes (d-f) *in vitro*. (a) surface de la diaphyse nettoyée par ébullition, puis soumis à HCl ; (b-c) surface avec résidus de peau et de muscles après l'action de HCl (p = poil) ; (d) surface avec résidu de muscles après action de la lipase ; (e) extrémité dont les alvéoles sont dégagées par l'action de la trypsine ; (f) extrémité avec alvéoles attaquées par l'action de la lipase et de la trypsine.

La difficulté d'identifier correctement les traces sur les os a été mise en évidence sur les restes d'oiseaux [39] : érosion et digestion laissent souvent des traces similaires, même après une courte période d'exposition aux agents atmosphériques (quelques années). Pour tenter de trouver des critères de différenciation entre ces deux actions, King *et al.* [40] ont soumis des dents à deux acides : l'acide citrique pour simuler l'action de la mastication, HCl pour la digestion. L'aspect de la surface des dents fossiles et des stries (*microwear*) est modifié par ces attaques, mais microstructure et composition ne sont pas étudiées dans cet article bien illustré.

Des os et des mandibules de rongeurs ont été soumis à l'action de HCl à pH 1 pendant 4 h, et à de la pronase à 37°C pendant 23 h [41]. Afin d'éviter les biais dûs à un nettoyage par ébullition, les os soumis à ces protocoles provenaient de pelotes de régurgitation d'un rapace de catégorie 1, c'est à dire induisant les plus faibles altérations. Émail et dentine sont différemment affectés par l'acide, et l'aspect est nettement différent de celui de spécimens extraits de pelotes. Par contre, l'association pronase et acide aboutit à des aspects ressemblant à ceux observés dans les pelotes. Il en est de même pour les os.

Lorsque les os longs (humérus et fémurs) comportent encore quelques zones recouvertes par des tissus mous (peau, poils, muscles), ceux-ci ne sont que partiellement détruits par HCl (Figure 12b-c). L'os est partiellement déminéralisé. La structure en écaille des poils est très reconnaissable. La surface osseuse devient localement visible après une digestion dans de la lipase (Figure 12d). La trypsine semble être l'enzyme la plus efficace dans ces conditions, et les alvéoles sont dégagées (Figure 12e). L'association de la lipase et de la trypsine révèle la microstructure, et les surfaces alvéolaires deviennent très semblables à ce que l'on peut observer dans les os extraits de pelotes de rapaces (Figure 12f), bien que le pH soit fixé à 7,5 afin de limiter la déminéralisation.

Les études sur les effets de diverses enzymes portant sur des mammifères de grande taille ou oiseaux sont essentiellement consacrées à la digestibilité des protéines des chairs et de la moelle osseuse. Leur finalité est d'obtenir les meilleurs aliments possibles pour le bétail, et elles ne contiennent aucune donnée microstructurale ou de composition [42].

4 Conclusion

Les données sur les restes minéralisés présents dans les pelotes de rapace sont plus nombreuses que celles résultant de fèces de mammifères carnivores. En effet les pelotes livrent des os en abondance alors qu'ils sont plus rares chez les mammifères carnivores qui les digèrent plus fortement, voire totalement (*cf.* Chapitre 19). Les proies contenues dans ces pelotes sont de petite taille, ce qui rend plus difficile leur étude au niveau microscopique, notamment pour les dents. Toutefois, les techniques permettant l'observation des micro- et nanostructures de l'os, de la dentine ou de l'émail sont suffisamment performantes et nombreuses pour appréhender les modifications induites par la digestion. De plus, elles sont abordables et les techniques de préparation simplifiées. Ainsi il n'est plus nécessaire de métalliser un spécimen pour l'observer sur les microscopes électroniques de table qui utilisent les électrons rétrodiffusés. La couche d'or ou de carbone était très difficile à enlever sans provoquer des

marques secondaires. Côté composition, les techniques analytiques (microsonde, spectrométrie infrarouge ou Raman, SIMS, etc.) ont maintenant une résolution spatiale et une sensibilité suffisantes pour ce type de matériel, et offrent non seulement des possibilités qualitatives, mais aussi quantitatives. Il est donc possible de corréler les modifications de microstructures et de compositions, ce qui augmente nettement le potentiel d'utilisation de ce matériel de petite taille.

Ces observations sur les altérations de la structure et de la composition de l'os, de la dentine et de l'émail apportent en elles-mêmes des indications sur le mode d'ingestion et le type de digestion subis par la proie, ce qui permet de remonter jusqu'au prédateur. Le nombre de données disponibles est encore trop limité pour obtenir une détermination précise des prédateurs incriminés. Mais l'association des critères macroscopiques tels que la forme et la dimension des pelotes (ou fèces), l'identification des proies, la fragmentation, l'intensité des grades de digestion, les proportions d'os et de dents conservées, etc., et de ces critères microscopiques et de composition devrait permettre d'établir un référentiel pour les formes actuelles. Un tel référentiel devrait être efficace pour l'identification des prédateurs fossiles, car il contiendra les paramètres utiles pour distinguer les altérations dues à la digestion de celles dues à l'histoire géologique des échantillons, c'est à dire leur histoire taphonomique.

Références

[1] P. Andrews, M. Armour-Chelu, Taphonomic observations on a surface bone assemblage in a temperate environment Bulletin de la Société Géologique de France 169, 433-442, 1998.

[2] C. Denys, M. Patou-Mathis, Les agents taphonomiques impliqués dans la formation des sites paléontologiques et archéologiques. *In* Manuel de taphonomie, eds. C. Denys, M. Patou-Mathis, Errance, Paris, p. 31-64, 2014.

[3] P. Andrews, Owls, Caves and Fossils. University of Chicago Press, 231 pages, 1990.

[4] P. Leprince, G. Dandrifosse, E. Schoffeniels, The digestive enzymes and acidity of the pellets regurgitated by raptors. Biochemical Systematics and Ecology 7, 223-227, 1979.

[5] R.A. Ferchault de Réaumur, Observations sur la digestion des oiseaux. 2è Mémoire : De la manière dont elle se fait dans l'estomac des oiseaux de proie. Mémoire de l'académie des sciences de Paris, 461-495, 1752.

[6] Y. Dauphin, C. Denys, A. Denis, Les mécanismes de formation des gisements de microvertébrés 2. Composition chimique élémentaire des os et dents de rongeurs provenant de pelotes de régurgitation. Bulletin du Museum national d'Histoire naturelle, Paris, 4è sér., 11, section A, 1, 253-269, 1989.

[7] Y. Dauphin, P. Andrews, C. Denys, Y. Fernández-Jalvo, T. Williams, Structural and chemical bone modifications in a modern owl pellet assemblage from Olduvai Gorge (Tanzania). Journal of Taphonomy 1, 4, 209-232, 2003.

[8] Y. Dauphin, C. Denys, A. Denis, Les mécanismes de formation des gisements de microvertébrés : modifications de la composition chimique des os et dents de rongeurs issus de pelotes de régurgitation de rapaces. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris 307, sér. III, 603-608, 1988.

[9] 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.

[10] Y. Dauphin, C. Denys, K. Kowalski, Analysis of accumulations of rodent remains : role of the chemical composition of skeletal elements. Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen 203, 3, 295-315, 1997.

[11] C. Denys, K. Kowalski, Y. Dauphin, Mechanical and chemical alterations of skeletal tissues in a recent Saharian accumulation of faeces from *Vulpes rueppelli* (Carnivora, Mammalia). Acta Zoologica Cracoviensia 35, 265-283, 1992.

[12] A. Boskey, Bone mineral crystal size. Osteoporosis International 14, supplt 5 : S16-S21, 2003.

[13] C. Denys, Y. Dauphin, B. Rzebik-Kowalska, K. Kowalski, Taphonomic study of Algerian owl pellet assemblages and differential preservation of some rodents : Palaeontological implications. Acta Zoologica Cracoviensia 39, 1, 103-116, 1996.

[14] Y. Dauphin, Potential of the Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) method in paleontological studies of bones. Applied Spectroscopy 47, 1, 52-55, 1993.

[15] 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.

[16] A. Gehler, T. Tütken, A. Pack, Oxygen and carbon isotope variations in a modern Rodent community - Implications for palaeoenvironmental reconstructions, DOI : 10.1371/journal.pone.0049531, 2012.

[17] A. Jeffrey, C. Denys, E. Stoetzel, J.A. Lee-Thorp, Influences on the stable oxygen and carbon isotopes in gerbillid rodent teeth in semi-arid and arid environments : Implications for past climate and environmental reconstruction. Earth and Planetary Science Letters 428, 84-96, 2015.

[18] J.L. Bada, M.-J. Schoeninger, A. Schimmelmann, Isotopic fractionation during peptide bond hydrolysis. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 3337-3341, 1989.

[19] C. Denys, C.T. Williams, Y. Dauphin, P. Andrews, Y. Fernandez-Jalvo, Diagenetical changes in Pleistocene small mammal bones from Olduvai Bed I. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology 126, 121-134. 1996.

[20] P. Budd, J. Montgomery, B. Barreiro, R.G. Thomas, Differential diagenesis of strontium in archaeological human dental tissues. Applied Geochemistry 15, 687-694, 2000.

[21] M. Sponheimer, D. De Ruiter, J. Lee-Thorp, A. Spath, Sr/Ca and early hominin diets revisited : new data from modern and fossil tooth enamel. Journal of Human Evolution 48, 147-156, 2005.

[22] F.D Pate, Bone chemistry and diet. Journal of Archaeological Method and Theory 1, 2, 161-209, 1994.

[23] J.H. Burton, T.D. Price, The ratio of barium to strontium as a paleodietary indicator of consumption of marine resources. Journal of Archaeological Science 17, 5, 547-557, 1990.

[24] Y. Dauphin, H. Castillo-Michel, B. Farre, A. Mataame, K. Rbii, A. Rihane, E. Stoetzel, C. Denys, Identifying predation on rodent teeth through structure and composition : A case from Morocco. Micron 75, 34-44, 2015.

[25] C. Rey, B. Collins, T. Goehl, I.R. Dickson, M.J. Glimcher, The carbonate environment in bone mineral : a resolution-enhanced Fourier transform infrared spectroscopy study. Calcified Tissue International 45, 157-164, 1989.

[26] H. Kim, C. Rey, M.J. Glimcher, X-ray diffraction, electron microscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy of apatite crystals isolated from chicken and bovine calcified cartilage. Calcified Tissue International 59, 58–63, 1996.

[27] A.L. Boskey, R. Mendelsohn, Infrared spectroscopic characterization of mineralized tissues. Vibrational Spectroscopy 38, 107–114, 2005.

[28] A.L. Boskey, N. Pleshko Camacho, FT-IR imaging of native and tissue-engineered bone and cartilage. Biomaterials 28, 2465–2478.

[29] I.A. Efremov, Taphonomy : a new branch of paleontology. Pan-American Geology 74, 81-93, 1940.

[30] E. Stevens, Dissertatio inauguralis de alimentorum concoctione (Experiment concerning digestion). Inaugural dissertation, Edinburgh, 62 pages, 1777.

[31] W. Beaumont, Experiments and observation on the gastric juice and the physiology of digestion. F. G. Allen, Plattsburgh, N.Y., 280 pages, 1833.

[32] A. Combe, The physiology of digestion considered with relation to the principles of dietetics. Marsh, Capen and Lyon, Boston, 310 pages, 1837.

[33] W. Prout, On the nature of the acid and saline matters usually existing in the stomachs of animals, Philosophical Transactions of the Royal Society of London 114, 45-49, 1824.

[34] C.R. Smith, M.E. Richmond, Factors affecting pellet egestion and gastric pH in the barn owl. Wilson Bulletin 84, 179-186, 1972.

[35] G.E Duke, A. A. Jegers, G. Loft, O.A. Evanson, Gastric digestion in some raptors. Comparative Biochemistry and Physiology 50A, 649-656, 1975.

[36] R.J. Grimm, W.M. Whitehouse, Pellet formation in a Great Horned Owl : a roentgenographic study. Auk 80, 301-306,1963.

[37] D.C. Houston, J.A. Copsey, Bone digestion and intestinal morphology of the bearded vulture. The Journal of Raptor Research 28, 2, 73-78, 1994.

[38] C. Denys, Y. Fernandez-Jalvo, Y. Dauphin, Experimental taphonomy : preliminary results of the digestion of micromammal bones in the laboratory. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, sér. IIa, 321, 803-809, 1995.

[39] Z.M. Bochenski, T. Tomek, Preservation of bird bones : erosion *versus* digestion by owls. International Journal of Osteoarchaeology 7, 372-387, 1997.

[40] T. King, P. Andrews, B. Boz, Effect of taphonomic processes on dental microwear. American Journal of Physical Anthropology 108, 359-373, 1999.

[41] Y. Fernandez-Jalvo, P. Andrews, P. Sevilla, V. Requejo, Digestion versus abrasion features in rodent bones. Lethaia 47, 3, 323-336, 2014.

[42] C. Bellaver, D. L. Zanotto, A. L. Guidoni, C.H. Klein, *In vitro* solubility of meat and bone meal protein with different pepsin concentrations. Ciência Rural, Santa Maria, 30, 3, 489-492, 2000.