Chapitre 11

Géochimie de la diagenèse

Vincent Balter
Laboratoire de Géologie de Lyon, UMR 5276 CNRS, Ecole Normale Supérieure de Lyon,
Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, France

11.1 Introduction

Une reconstitution des conditions de vie des hommes et des animaux fossiles à partir de la composition chimiques des os et des dents doit tenir compte des effets diagénétiques. La diagenèse est l'ensemble des processus physico-chimiques qui vont affecter les os et les dents après la mort de l'organisme, depuis son enfouissement dans le sol jusqu'à la formation de la roche sédimentaire encaissante. La description des processus diagénétiques et la recherche de paramètres permettant de quantifier les effets diagénétiques sur la composition chimique initiale des os et des dents ont produit un grand nombre de publications. Plusieurs numéros spéciaux de revues scientifiques ont été dédié à la diagenèse des os et des dents "Applied Geochemistry 4(3) 1989 ; Journal of Archaeological Sciences 22(2) 1995 ; Archaeometry 44(3) 2002 ; Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 266(3) 2008, 310(1-2) 2011 et 416(1) 2014".

Les effets diagénétiques ne sont pas stochastiques contrairement à ce que pense une grande partie de la communauté scientifique. Ils sont le résultat de processus chimiques à l'équilibre qui contrastent avec ceux, hors équilibre, qui interviennent pendant la vie de l'organisme. Dès lors, un os ou une dent a forcément une composition chimique diagénétique à la mort de l'organisme. La question qui compte est d'estimer les effets de la diagenèse sur la composition chimique initiale : dans quelles limites un état diagénétique est-il différent d'un état « génétique » autrement dit, les effets de la diagenèse ont-ils altéré significativement ou non les caractéristiques chimiques originelles d'un os ou d'une dent ?

D'un point de vue méthodologique, le marqueur biogéochimique étudié (δ^{13}C, Sr/Ca...) ne peut pas en même temps servir de paramètre diagénétique car alors cela deviendrai un problème circulaire. Il faut donc trouver un paramètre indépen-

dant, mais ce pose alors la question : est-ce que les effets sur le paramètre indépendant sont transposables sur le marqueur biogéochimique ?

Ces différentes questions, ainsi que quelques éléments de réponse, sont successivement abordés dans ce chapitre.

11.2 Aperçu de la minéralogie des bioapatites

Les tissus minéralisés des vertébrés, qui représentent au moins 60 % du poids sec de l'individu, forment le squelette. Au-delà des fonctions de maintien de la stature, de support aux insertions musculaires, de protection de certains organes, le squelette constitue le principal réservoir en sels minéraux nécessaires aux réactions métaboliques. De Jong (1926), en utilisant la méthode de diffraction des rayons X, a le premier établi que la fraction minérale des tissus squelettiques était composé de cristaux de phosphate de calcium de la famille des apatites (du grec apatân « tromper » à cause de leur ressemblance avec des cristaux gemmes précieux). Les bioapatites, ou apatites biologiques, appartiennent à la famille des apatites hydroxylées, c'est-à-dire que les ions calcium (Ca^{2+}) et phosphates (PO_4^{3-}) sont associés à des anions hydroxyles (OH^-) pour aboutir à la formule idéale de l'hydroxylapatite : $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [1]. Les apatites, qu'elles aient une origine sédimentaire, magmatique, métamorphique ou biologique, sont caractérisées par une extraordinaire richesse des possibilités de substitutions minéralogiques [2]. Les bioapatites peuvent ainsi contenir de nombreux éléments susceptibles d'être libérés pour répondre aux différents besoins métaboliques de l'organisme en cas de déficience (par exemple de fer en cas d'anémie). Les groupements carbonates (CO_3) représentent le troisième groupe le plus abondant en poids soit 4-6 %dans les apatites après le Ca (38 %) et les PO_4 (55 %) [3]. Comme les ions PO_4^{3-} et les CO_3^{2-} sont respectivement de forme tétraédrique et planaire, l'incorporation des CO_3^{2-} à la place des PO_4^{3-} induit des déformations des sites cristallographiques qui se traduisent par une augmentation de la solubilité des apatites [4]. Dans les bioapatites, l'incorporation du fluor (F) se réalise uniquement par substitution des groupes hydroxyles, et induit, à l'inverse de l'incorporation des CO_3, une diminution de la solubilité des bioapatites [3]. Les ions strontium (Sr^{2+}) et baryum (Ba^{2+}) s'incorporent dans l'hydroxylapatite à la place du Ca^{2+}. Les deux isotopes stables du carbone (^{13}C et ^{12}C), mais aussi l'isotope radioactif ^{14}C (voir chapitres « Datation au radiocarbone de la fraction organique de l'os » et « Datation de la fraction minérale des restes squelettiques par la méthode du radiocarbone »), sont présents dans les carbonates. Les isotopes stables de l'oxygène (^{18}O, ^{17}O et ^{16}O) sont présents dans trois sites cristallographiques, les phosphates, les carbonates et les hydroxyles.

11.3 Les processus diagénétiques

11.3.1 Les dépôts secondaires

11.3.1.1 Les dépôts authigéniques

Les minéraux authigéniques (ou néoformations) précipitent *in situ* dans les os et les dents fossiles sous des conditions précises. Une multitude de néoformations peuvent

théoriquement se former dans un os ou une dent fossile mais il convient de tenir compte du produit de solubilité [1] (Ks) de ces néoformations pour discuter raisonnablement de leur présence potentielle : plus le Ks sera élevé et la composition chimique simple, plus la néoformation sera « probable » . Les carbonates (CO_3^{2-} et HCO_3^-) sont ubiquistes dans les sols et forment avec les ions Ca^{2+}, de la calcite (rhomboédrique), de l'aragonite (orthorhombique) ou de la dolomite en présence de Mg. Ces minéraux possèdent un K_S à 25°C de $10^{-8,35}$, $10^{-8,22}$ et 10^{-17} respectivement. Bien que les pôles strontique et barique de la solution solide ternaire carbonatée calcite-strontianite-witherite ($CaCO_3$-$SrCO_3$-$BaCO_3$) ont une origine typiquement hydrothermale, le Sr et le Ba peuvent substituer le Ca dans les calcites dans des conditions de basses températures. Le sulfate de Ca hydraté (gypse, $CaSO_4$, $2H_2O$) peut être aussi une néoformation attendue ($Ks=10^{-4,6}$). Les minéraux phosphatés sont beaucoup plus stables, à l'exception de la brushite, dont le Ks est de $10^{-6,6}$, et qui est fréquemment détectée en association avec des bioapatites très altérées et dont on soupçonne une dissolution-recristallisation partielle [5]. Les oxydes et hydroxydes de fer (Fe) et manganèse (Mn) sont des néoformations quasiment omniprésentes dans les os et les dents fossiles. Les oxy-hydroxydes sont des espèces chimiques complexes, le plus souvent amorphes, qui ne possèdent pas de Ks précisément défini, et qui existent sous plusieurs formes différemment oxydées.

En ce qui concerne les isotopes stables du carbone et de l'oxygène, leurs compositions isotopiques ($\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$) sont évidemment très sensibles à la présence de carbonates secondaires.

11.3.1.2 Les dépôts allothigéniques

Certains minéraux peuvent exister dans un os ou une dent fossile, sans pour autant y avoir pris naissance. Très peu solubles, et transportés à l'état particulaire par les fluides, ces minéraux détritiques se déposent par gravité dans la porosité des os et des dents fossiles. Ils sont très principalement représentés par les argiles (phyllosilicates hydratés) et la silice (quartz). Les argiles dérivent de l'altération des roches endogènes ; notons la présence privilégiée de la kaolinite ($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$), des smectites ($[(Al,Mg)[Si_4O_{10}](OH)_2]nH_2O$) et de l'illite ($((K_x,Al_2)[Si_{4-x}Al_xO_{10}](OH)_2$. L'abondance relative de ces minéraux détritiques dépend surtout du mode d'altération des roches-mères, qui est commandé par l'efficacité de l'hydrolyse. En milieu tempéré, l'hydrolyse conduit à la formation d'illite et de smectite. Sous climats chauds et humides, l'hydrolyse intense aboutit à la formation de kaolinite. Sous climats arides, l'absence d'eau conduit à des processus d'altération contrôlés par la désagrégation physique.

11.3.2 La recristallisation chimique

Bien que le K_s de l'apatite soit relativement faible (10^{-40}), celle-ci peut finalement se dissoudre puis recristalliser en incorporant dans la structure cristalline un cortège d'éléments diagénétiques. Le problème tient au fait qu'il ne sera plus possible de faire la différence entre l'origine diagénétique ou biologique de certains éléments et compositions isotopiques. La variabilité importante des teneurs de beaucoup d'élé-

1. Les valeurs des produits de solubilité sont issus de : Martell A.E. & Smith R.M. (1989). CriticalStability Constants, Vol 3-6, Plenum Press, New York.

ments chimiques présents dans les bioapatites « vivantes » restreint les possibilités d'utiliser leurs abondances strictement en termes d'incorporation diagénétique. Il existe cependant un groupe d'éléments, les Terres Rares (REE), dont les teneurs dans les bioapatites « vivantes » sont toujours extrêmement faibles (de l'ordre de la partie par milliard, ppb [6]). L'uranium (U) est aussi un élément qui existe en très faibles quantités dans les bioapatites« vivantes » et qui s'accumule progressivement dans les bioapatites diagénétiques [7]. L'augmentation des concentrations en REE dans les bioapatites fossiles s'accompagne en général par le maintient du profil de REE du « paléofluide » diagénétique qui est plus ou moins plat en fonction du type de dépôt (Figure 1). Ces profils sont caractéristiques de processus d'adsorption quantitative des REE sur les surfaces cristallines des bioapatites diagénétiques. Dans ce cas, il n'y a pas de recristallisation. Mais le profil de REE peut aussi être en « cloche » , et Bruno Reynard et ses collaborateurs [8] ont montré que ces profils étaient dus à des incorporations préférentielle des REE intermédiaires dont le rayon ionique est le plus proche de celui du Ca. Le profil en cloche est donc la preuve que REE se sont bien substituées au Ca des bioapatites lors d'un épisode de recristallisation.

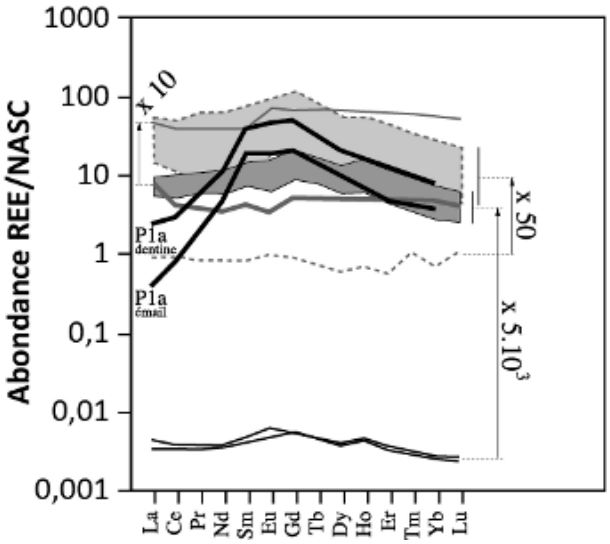


Figure 1 – Différents exemples d'accumulation des Terres Rares. Les exemples dépassent le cadre archéologique mais ont été choisis pour illustrer certaines situations diagénétiques extrêmes. Les lingules russes ordoviciennes sont enrichies d'un facteur 5000 (trait plein et gris foncé) par rapport aux lingules actuelles [9]. Les os de dinosaures campaniens sont enrichis d'un facteur 50 (pointillés et gris clair) par rapport au sédiment dans lequel ils se sont déposés [10]. Enfin, l'os de reptile pliocène est enrichi d'un facteur 10 par rapport à son sédiment [11]. Ce dernier, bien que plus récent que les autres cas fossiles présentés est très riches en terres rares : l'enrichissement en Terres Rares dans les bioapatites n'est pas une fonction du temps. Tous ces exemples illustrent un enrichissement par translation du profil initial en Terres Rares caractéristique de processus d'adsorption. Le processus de recristallisation est illustré par les profils en cloche de dents de requins triasiques du sud de la France [12].

Lorsque l'hydroxylapatite se dissout puis recristallise, les ions carbonates HCO_3^- et CO_3^{2-} en solution peuvent s'incorporer dans la structure cristalline diagénétique. Les compositions isotopiques du carbone et de l'oxygène originales seront donc « polluées » par cet ajout diagénétique. Par ailleurs, l'oxygène des phosphates est

moins sensible à la diagenèse, mais n'en est pas immunisé pour autant. Christophe Lécuyer et ses collaborateurs ont calculé qu'à 20°C, une hydroxylapatite avec une composition isotopique de l'oxygène des phosphates initiale de 20‰ en interaction avec un fluide diagénétique à -7‰, atteignait un nouvel état stationnaire diagénétique à 23‰ en moins de 100 000 ans [13].

La diagenèse des bioapatites des dents et des os revêt donc des formes très variées qui peuvent être résumées à des processus d'altérations chimiques et de contaminations physiques. S'il est impossible de purifier une bioapatite recristallisée de sa fraction diégénétique, il est toutefois possible de nettoyer l'échantillon osseux ou dentaire en enlevant les dépôts authigéniques et allothigéniques. Le principe est le même lorsque l'on souhaite nettoyer un échantillon fossile pour mesurer le $\delta^{13}C$ de la bioapatite : il s'agit d'utiliser des attaques acides ménagée qui permettent de dissoudre certaines phases minérales en fonction de son K_S. Une fois l'échantillon osseux ou dentaire nettoyé, il faut ensuite vérifier a posteriori s'il contient encore des éléments chimiques d'origine diagénétique, et surtout vérifier si leur concentration est corrélée avec celles des éléments dont on souhaitait interpréter les concentrations et les rapports isotopiques en termes paléobiologiques.

11.4 Les prétraitements chimiques

Aucun protocole précis n'a été défini quant au mode opératoire à suivre, chaque laboratoire ayant ses coutumes ! Mais au fil du temps et de l'expérience, un consensus concernant l'utilisation d'acide acétique 0.1N semble tout de même se dégager pour l'élimination des carbonates secondaires (par ex. [14,15]). Ce consensus tient au fait qu'un acide acétique plus concentré que 0.1M fini par dissoudre inutilement une partie de la bioapatite, et que l'utilisation d'un tampon provoque une importante variabilité des résultats. Les oxy-hydroxydes ne font que très rarement l'objet d'attaques sélectives, et les résultats sont assez peu convaincants [16,17]. Un tableau synthétisant l'ensemble des prétraitements chimiques pouvant être utilisés est proposé dans le Tableau 1.

L'utilisation de prétraitements chimiques est donc une étape préalable pour nettoyer les échantillons d'os et de dents fossiles. L'échantillon est d'abord broyé pour homogénéiser les effets de l'attaque acide, puis il est dissous. Dans le cas où l'on souhaite utiliser l'ablation laser pour mesurer une composition chimique, il ne peut donc pas être envisagé de nettoyer cet échantillon. Ceci constitue une limite à l'utilisation de l'ablation laser.

Comme pour l'analyse des éléments traces, il existe une multitude de prétraitements chimiques adaptés à la mesure des isotopes stables du carbone et de l'oxygène, par exemple [31-36]. Nous avons développé à Jussieu dans les années 2000 [37], un protocole original qui utilise les techniques de vide pour suivre le prétraitement et l'arrêter au moment opportun, c'est à dire avant que l'excès d'acide ne commence à dissoudre l'hydroxylapatite (Figure 2). Cette méthode de dissolution sous vide a l'avantage d'isoler le CO_2 dégagé (il correspond aux carbonates dissouts) et d'en connaître la pression et la composition isotopique du carbone.

L'ensemble des paramètres étudiés montre que la dissolution de la calcite est très rapide dans le premier quart d'heure de réaction (Figure 3) : le pH de la solution atteint sa valeur maximale dans les toutes premières minutes, alors que la pCO_2 cumulée, légèrement en retard à cause de l'étape de dégazage du CO_2 de la solution, est quasiment stable après quinze minutes.

Tableau 1 – exemples de quelques prétraitements chimiques utilisés pour purifier les échantillons d'os ou d'émail fossiles, puis pour les dissoudre.

Préparation de l'échantillon, dissolution des carbonates secondaires	Dissolution des bioapatites	Référence
nettoyage à l'eau, séchage (105°C, 12h) chauffage (500°C, 24h)	HNO_3 concentré à 90°C	[18]
nettoyage mécanique, chauffage (600°C, 12h)	HCL concentré	[19]
nettoyage mécanique, nettoyage aux U.S. chauffage (600°C, 8h)	HNO_3 + $HClO_4$ à 215°C	[20]
Acétone, lessivages CH_3COOH (U.S.)	HNO_3 concentré à 150°C	[21]
nettoyage mécanique et U.S., chauffage (800°C, 24h), CH_3COOH (50%, 3h) avec U.S.	HCl 4M	[22]
abrasion mécanique, lavage aux U.S. CH_3COOH (15 min, 1N) séchage (85°C, 24h), chauffage (725°C, 8h)	HNO_3 concentré à 100°C	[23]
abrasion mécanique, nettoyage aux U.S. lessivage avec une solution 50:50 CH_3COOH et $H_2NOH.HCl$ (2x1M, 12h)	HNO_3 concentré	[24]
lavage à l'eau courante, séchage, 4h dans l'éther, lessivages HCOOH dans U.S., séchage (50°C), chauffage (12h, 500°C)	HNO_3 concentré à 160°C	[25]
abrasion mécanique, CH_3COOH (2h, pH=4,5), lavage, séchage (4h, 100°C), chauffage (12h, 800°C)	HNO_3 concentré à 200°C	[26]
CH_3COOLi (pH=4,5), CH_3COOH (1M), HNO_3 (1,5M), HNO_3 (4,5M)	HNO_3 4,5M et 15M	[27]
CH_3COOH (1M, 1h, 4h, 76 h)	HNO_3 1M	[17]
HCl (0,1M, 20 min)	HNO_3 6M	[28]
HNO_3 (0,25 & 0,6 M, 2h)	HNO_3 7M	[29]
Lavage US, CH_3COOH (2M 20 min) $H_2NOH.HCl$ (3,5M, 30 min)	HCl 1,8M	[30]

La quantité de carbone restant dans la phase dissoute diminue symétriquement par rapport à l'évolution du CO_2 dégagé. L'évolution de l'ensemble des paramètres mesurés nous a permis de conclure que l'élimination des carbonates secondaires est achevée en général en 30 minutes maximum sous vide.

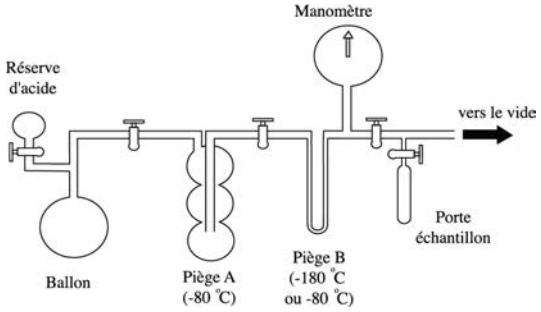


FIGURE 2 – Les échantillons sont trempés dans de l'eau ultrapure et la réserve d'acide contient la quantité nécessaire d'acide acétique concentré afin que la concentration finale soit de 0,1M. Le nombre de moles d'acide est alors suffisant pour dissoudre 1 gramme de calcite pure. Le piège A est refroidi à -80°C pour isoler au maximum les vapeurs d'eau et d'acide acétique. Le piège B refroidi dans l'azote liquide à -180°C permet de condenser le CO_2. Par précaution, le piège B à -180°C est remplacé par un piège à -80°C afin de purifier le CO_2 lorsque celui-ci est déplacé vers le prote-échantillon. La phase minérale restante est prélevée à différents intervalles de temps et le pH de la solution mesuré (d'après [37]).

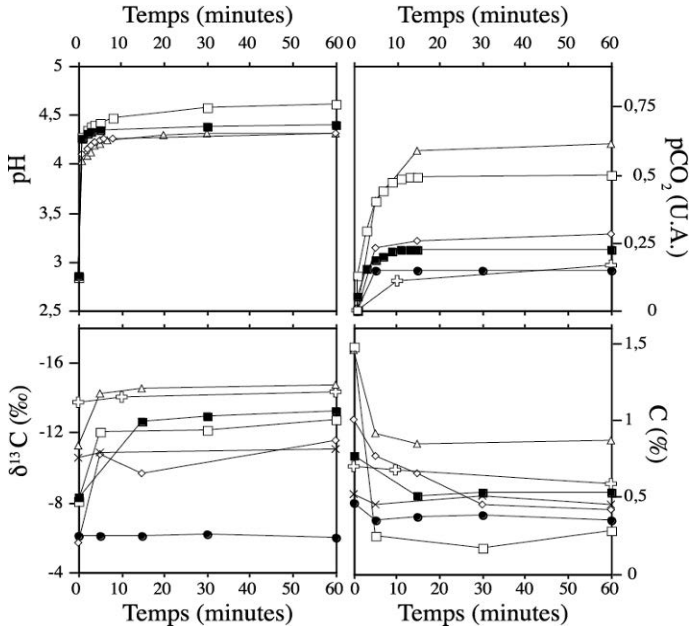


FIGURE 3 – Evolution du pH, de la pression partielle de CO_2 des carbonates dissous (pCO_2), du rapport isotopique ($\delta^{13}C$) et de la concentration (C %) du carbone des carbonates non dissous. Les échantillons choisis pour la mise au point de la technique étaient tous dépourvus de matière organique. Il s'agit d'échantillons d'os prélevés en milieux désertiques provenant des sites archéologiques d'Hili en Oman, (HI1, carrés noirs ; HI3, carrés blancs), et d'Iwelen au Niger (IW25, ronds noirs), et en milieux tempérés provenant du site d'Azé (France) du paléolithique moyen (Azé6, triangles blancs) et du site de Saint-Césaire (France) du Paléolithique supérieur (SCI5, losanges blancs). Nous avons également analysé un échantillon d'émail dentaire actuel (France, EM2, croix blanches) et fossile du Pliocène du Tchad (EM1, croix noires) (d'après [37]).

11.5 Les contrôles *a posteriori*

Après avoir prétraité les échantillons d'os ou d'émail fossile, il est nécessaire de vérifier si ces prétraitements ont été efficaces. Plusieurs méthodes ont été proposées qui sont résumées ici.

11.5.1 Les diagrammes concentration - composition isotopique

Imaginons que le pool d'un élément A dans une bioapatite d'un os fossile a une composition isotopique initiale d'origine biologique $(^1A/^2A)_b$ et une concentration initiale $[A]_b$. Pendant la diagenèse, la bioapatite de cet os va se recristalliser, en incluant une proportion inconnue x de l'élément A d'un pool d'origine diagénétique qui a une composition isotopique $(^1A/^2A)_d$ et une concentration $[A]_d$. La composition isotopique $(^1A/^2A)_m$ et la concentration $[A]_m$ de l'élément A de la bioapatite fossile est donc un mélange entre un pool diagénétique (avec une proportion x) et un pool biologique (avec une proportion y) qui s'écrit :

$$(^1A/^2A)_m \cdot [A]_m = x.(^1A/^2A)_d \cdot [A]_d + y.(^1A/^2A)_b \cdot [A]_b \quad (1)$$

Avec $x + y = 1$. En réarrangeant, on obtient :

$$(^1A/^2A)_m = (x/[A]_m).[(^1A/^2A)_d \cdot [A]_d - (^1A/^2A)_b \cdot [A]_b] + (^1A/^2A)_b \cdot [A]_b/[A]_m \quad (2)$$

ce qui est de la forme :

$$(^1A/^2A)_m = 1/[A]_m \cdot (Kx + K') \text{ avec } K = [(^1A/^2A)_d \cdot [A]_d - (^1A/^2A)_b \cdot [A]_b] \text{ et } K' = (^1A/^2A)_b \cdot [A]_b \quad (3)$$

Les points correspondant à un mélange entre les pools diagénétique et biologique doivent donc se répartir sur une droite d'équation $Kx + K'$ dans un espace $(^1A/^2A)$ vs 1/[A]. C'est par exemple ce qu'a observé Budd *et al.* [38] en analysant de l'émail dentaire provenant de deux localités anglaises, mais sans le nettoyer préalablement à l'acide acétique (Figure 4A). En revanche, ce test effectué par Bentley et al [39] n'a montré aucune corrélation sur plus de 300 échantillons provenant de diverses localités européennes, suggérant donc que les échantillons analysés ont été correctement nettoyés et que les bioapatites n'ont pas été recristallisés (Figure 4B).

11.5.2 Les corrélations multi-élémentaires

Un des avantages de la spectrométrie de masse par plasma induit (Q-ICPMS) est quelle est multi-élémentaire : il est possible de mesurer la concentration de plusieurs éléments en même temps. De plus, les instruments récents ont une réponse linéaire, c'est à dire qu'ils peuvent mesurer sans biais instrumental des gammes de concentrations très différentes. Ainsi, il est possible de suivre simultanément des concentrations en Ca (de l'ordre du %), de Sr (de l'ordre du ppm) et de REE (de l'ordre du ppb). La mesure des concentrations en Ca, Sr et Ba doit donc être accompagnée de celle d'un cortège d'éléments considérés comme d'origine diagénétique (Mn, REE, Th, U, principalement). Il s'agit de vérifier après nettoyage des fossiles à l'acide acétique, si

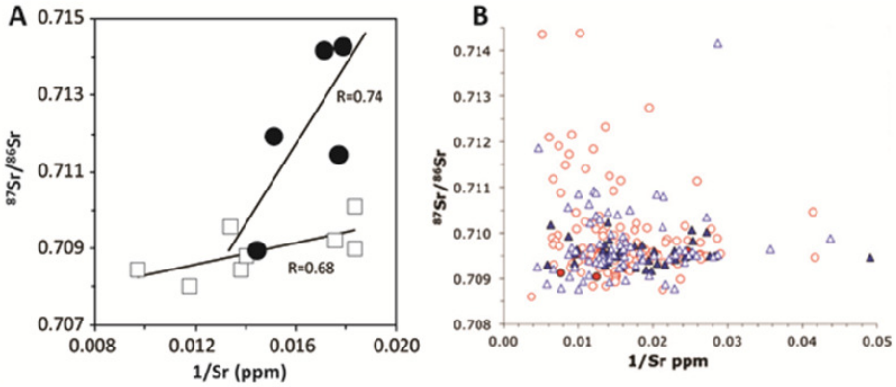


FIGURE 4 – A : Corrélation entre les valeurs de $^{87}Sr/^{86}Sr$ et 1/[Sr] pour deux ensembles d'échantillons d'émail dentaire provenant d'un nécropole de l'Age de Bronze (Black Friars, ronds noirs) et d'un cimetière médiéval (Monkton, carrés blancs). D'après [38]. B, absence de corrélation entre les valeurs de $^{87}Sr/^{86}Sr$ et 1/[Sr] pour plusieurs ensembles d'échantillons d'émail dentaire provenant de différents sites néolithiques. Les femmes sont représentées par des cercles et les hommes par des triangles. D'après [39].

les concentrations de en Ca, Sr et Ba sont corrélées avec celles des éléments diagénétiques. L'absence de corrélation sera un argument supplémentaire en faveur d'une diagenèse sans influence sur les rapports de concentrations ou isotopiques considérés alors comme paléobiologiques (Figure 5).

11.5.3 Les corrélations entre les valeurs de $\delta^{18}O$ des phosphates et des carbonates

Dans une hydroxylapatite, la composition isotopique de l'oxygène peut se mesurer dans les phosphates ($\delta^{18}O_{PO4}$), les carbonates ($\delta^{18}O_{CO3}$) et les hydroxyles. Que se soit pour les phosphates ou les carbonates, l'oxygène peut être considéré comme à l'équilibre isotopique avec l'eau du corps. Cependant, il existe un fractionnement isotopique différent, mais systématique, entre l'eau du corps et les phosphates et l'eau du corps et les carbonates, de sorte que la valeur de $\delta^{18}O_{PO4}$ est corrélée à celle de $\delta^{18}O_{CO3}$ (Figure 6A).Entre plusieurs couples de valeurs de $\delta^{18}O_{PO4}$ et de $\delta^{18}O_{CO3}$, la pente de la droite de corrélation est proche de 1 (Figure 6A).

Lors de la diagenèse, les valeurs de $\delta^{18}O_{PO4}$ et $\delta^{18}O_{CO3}$ vont être altérées différemment car la constante de réaction de l'oxygène est bien plus faible entre PO_4 et H_20 qu'entre CO_3 et H_2O. Ainsi, si des valeurs couplées de $\delta^{18}O_{PO4}$ et $\delta^{18}O_{CO3}$ ne tombent pas sur une droite de pente1, cela signifie que la composition isotopique de l'oxygène des PO_4 ou des CO_3 a été altérée. Zazzo et ses collaborateurs [41] ont proposé un modèle qui rend compte de l'évolution différentielle des valeurs de $\delta^{18}O_{PO4}$ et $\delta^{18}O_{CO3}$ au cours de la diagenèse (Figure 6B et 6C). Lorsque l'altération est d'origine inorganique, la pente de la droite de régression est supérieure à 1 (Figure 6B), et lorsqu'elle est d'origine organique, c'est à dire microbienne, la pente est inférieure à 1 (Figure 6C).

Lorsque la diagenèse est d'origine inorganique (pente >1), on peut raisonnablement faire l'approximation que seules les carbonates ont été altérés : les valeurs originales de $\delta^{18}O_{CO3}$ peuvent alors être restaurées à partir des celles de $\delta^{18}O_{CO3}$. Mais lorsque

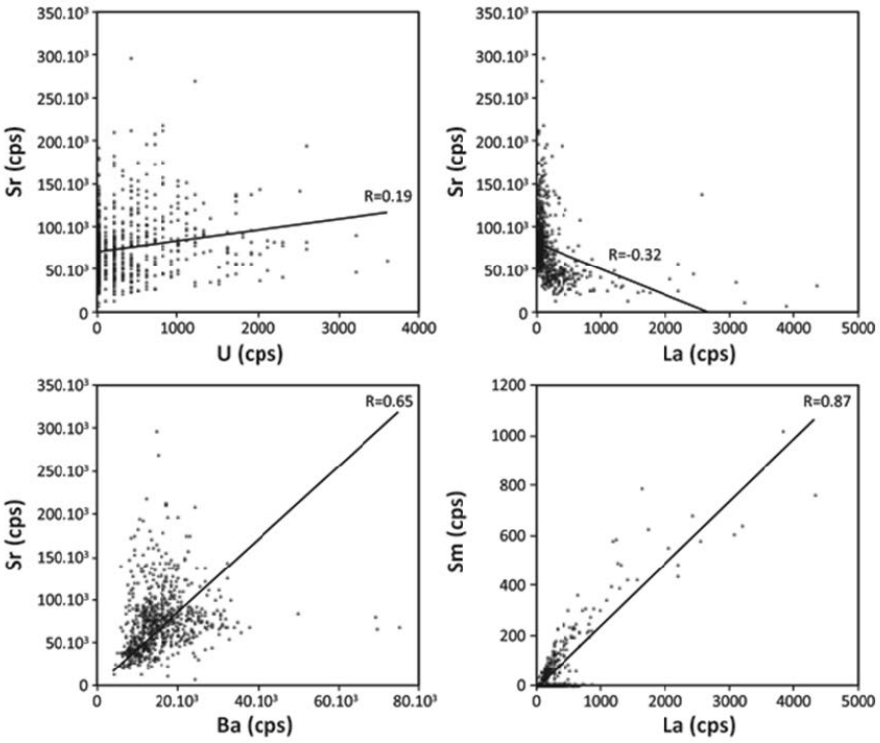


FIGURE 5 – Chez le spécimen SK1524 de *Paranthropus robustus* du Membre 1 de Swartkrans, le Sr n'est positivement corrélé qu'au Ba (ces deux éléments ont un déterminisme physiologique comparable). La corrélation négative entre le Sr et le lanthane (La) est un artefact lié au fait que la relation est asymptotique. Les éléments d'origine diagénétiques sont en général fortement corrélés entre eux. Les unités sont en coups par seconde. D'après [40].

la diagenèse est d'origine organique (pente <1), il faut reconstituer à la fois les valeurs de $\delta^{18}O_{PO4}$ et de $\delta^{18}O_{CO3}$. Il faut alors faire dans ce cas appel à la quantité de carbonate présent dans le fossile et le comparer à celle qui existe dans le tissu vivant. A l'aide de ce paramètre, Zazzo et ses collaborateurs ont proposé une équation permettant de recalculer la valeur initiale de $\delta^{18}O_{PO4}$ [42].

11.6 Epilogue

La diagenèse des bioapatites est un phénomène qui regroupe différents processus chimiques. Si l'histoire taphonomique d'un fossile est par définition stochastique, l'histoire diagénétique des bioapatites de ce fossile ne l'est pas. Le résultat de cette histoire sera le produit des effets cumulés des différents processus chimiques exposés plus haut, processus rappelons-le qui se produisent à l'équilibre. Le challenge pour les années à venir sera de quantifier correctement les effets diagénétiques sur les paramètres paléobiologiques, sans sur-interpréter les résultats, ni inversement « jeter le bébé avec l'eau du bain » .

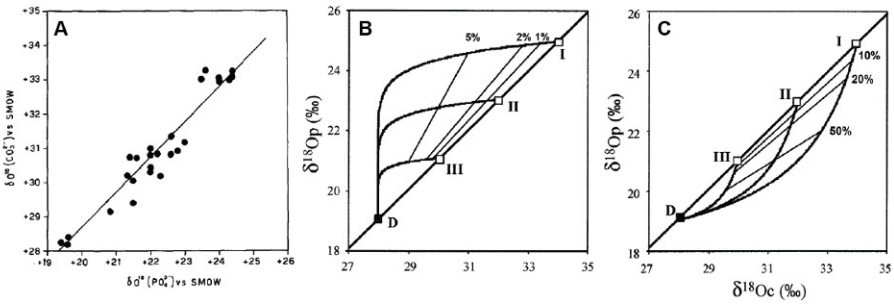


FIGURE 6 – A, les valeurs de $\delta^{18}O_{PO4}$ et $\delta^{18}O_{CO3}$ des hydroxylapatites d'origine biologique (lingules) sont corrélées selon une droite de pente proche de 1, avec un offset à l'origine d'environ 10. D'après [41]. Lors de la diagenèse, les points I, II, III, correspondant à plusieurs couples de valeurs de $\delta^{18}O_{PO4}$ et $\delta^{18}O_{CO3}$ évoluent vers la valeur du pôle diagénétique D. Lorsque l'altération est d'origine inorganique, la valeur de $\delta^{18}O_{CO3}$ évolue proportionnellement plus que celle de $\delta^{18}O_{PO4}$: les points I, II et III vont se réaligner sur une droite dont la pente sera supérieure à 1 (B). En contexte inorganique, c'est l'inverse qui se produira (C). D'après [42].

Bibliographie

[1] W.I. de Jong, La substance minérale dans les os. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. 45, 445-446, 1926.

[2] Y. Nathan, « The mineralogy and geochemistry of phosphorites » dans Phosphate Minerals, eds. J.O. Nriagu, P.B. Moore, Springer-Verlag, New York, p. 275-291, 1984.

[3] R.Z. Le Geros, J.P. Le Geros, « Phosphate minerals in human tissues » dans Phosphate Minerals, eds. J.O. Nriagu, P.B. Moore, Springer-Verlag, New York, p. 351-385, 1984.

[4] R.Z. Le Geros, Effect of carbonate on the latice parameters of apatite. Nature. 206, 403-404, 1965.

[5] J.A. Lee-Thorp, N. van der Merwe, Aspect of the chemistry of modern and fossil biological apatites. Journal of Archaeological Science. 18, 343-354, 1991.

[6] T.A. Hinners, R. Hughes, P. Outridge, W.J. Davis, K. Simon, R. Woolard, Interlaboratory comparison of mass spectrometric methods for lead isotopes and trace elements in NIST SRM 1400 Bone Ash. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 13, 963–970, 1998.

[7] A. M. Rae, M. Ivanovitch, Successful application of uranium series dating of fossil bone. Applied Geochemistry. 1, 419-426, 1986.

[8] B. Reynard, C. Lécuyer, P. Grandjean, Crystal-chemicalcontrols on rare-earthelement concentrations in fossilbiogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. ChemicalGeology. 155, 233-241, 1999.

[9] C. Lécuyer, P. Grandjean, J.-A. Barrat, J. Nolvak, C. Emig, F. Paris, M. Robardet, $\delta^{18}O$ and REE contents of phosphatic-brachiopods : A comparison between modern and lower Paleozoic populations. Geochimica et Cosmochimica Acta. 62, 2429-2436, 1998.

[10] C. N. Trueman. Rare-earth element geochemistry and taphonomy of terrestrial vertebrate assemblages. Palaios. 14, 555-568, 1999.

[11] P. Henderson, M. Pickford, C. T. Williams, A geochemical sudy of rocks and spring waters at Kanam and Kanjera, Kenya, and the implications concerning element mobility and uptake. Journal of African Earth Sciences.6, 221-227, 1987.

[12] P. Grandjean, H. Cappetta, A. Michard, F. Albarède, The assessment of REE patterns and $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratios in fishremains. Earth and Planetary Science Letters. 84, 181-196, 1987.

[13] C. Lécuyer, P. Grandjean, S. M. F. Sheppard, Oxygen isotope exchange between dissolved phosphate and water at temperatures ≤ 135°C : inorganic versus biological fractionations. Geochimica et Cosmochimica Acta. 63, 855-862, 1999.

[14] V. Balter, H. Bocherens, A. Person, M. Renard, N. Labourdette, B. Vandermeersch, Ecological and physiological variability of Sr/Ca and Ba/Ca in mammals of West Europeanmid-Wurmianfoodwebs. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.186, 127–143 (2002).

[15] M. Sponheimer, J. A. Lee-Thorp. Enamel diagenesis at South African Australopith sites : Implications for paleoecological reconstruction with trace elements. Geochimica et Cosmochimica Acta. 70, 1644-1654 (2006).

[16] T. D. Price, J. Blitz, J. Burton, J. A. Ezzo, Diagenesis in prehistoric bones : problems and solutions. Journal of Archaeological Science.19, 513-529, 1992.

[17] C. Holmden, R. A. Creaser, K. Muehlenbachs, S. M. Bergstrom, S. A. Leslie, Isotopic and elemental systematics of Sr and Nd in 454 Ma biogenic apatites : implications for paleoseawater studies. Earth and Planetary Science Letters. 142, 425-437, 1996.

[18] C. B. Szpunar, J. B. Lambert, J. E. Buikstra, Analysis of excavated bone by atomic absorption. American Journal of Physical Anthropology. 48 199-202, 1978.

[19] M. J. Schoeninger, Diet and status at Chalcazingo : some empirical and technical aspects of strontium analysis. American Journal of Physical Anthropology. 51, 295-310, 1979.

[20] T. D. Price, Late archaic subsistence in the Middle western United State. Journal of Human Evolution. 14, 449-460, 1985.

[21] A. Sillen, Biogenic and diagenetic Sr/Ca in Plio-Pleistocene fossils of the Omo Shungura Formation. Paleobiology. 12, 311-323, 1986.

[22] B. K. Nelson, M. J. DeNiro, M. J. Schoeninger, D. J. DePaolo, P. E. Hare P. E., Effects of diagenesis on strontium, carbon, nitrogen and oxygen concentration and isotopic composition of bone. Geochimica et Cosmochimica Acta. 50, 1941-1949, 1986.

[23] J. A. Ezzo, A test of diet versus diagenesis at Ventana Cave, Arizona. Journal of Archaeological Science. 19, 23-37, 1992.

[24] T. D. Price, J. Blitz, J. Burton, J. A. Ezzo, Diagenesis in prehistoric bones : problems and solutions. Journal of Archaeological Science. 19, 513-529, 1992.

[25] H. Schutkowski, B. Herrmann, Geographical variation of subsistence strategies in early medieval populations of Southwesten Germany. Journal of Archaeological Science. 23, 823-831, 1996.

[26] J. P. Baraybar, C. de la Rua, Reconstruction of diet with trace elements of bone at the chacolithic site of Pico Ramos, Basque Country, Spain. Journal of Archaeological Science. 24, 355-364, 1997.

[27] P. L. Koch, A. N. Halliday, L. M. Walter, R. F. Stearley, T. J. Huston, G. R. Smith, Sr isotopic composition of hydroxy-apatite fromrecent and fossilsalmon : the record of lifetime migration and diagenesis. Earth and Planetary Science Letters. 108 , p. 277-287.

[28] B. Schmitz, S. L. Ingram, D. T. Dockery, G. Aberg, Testing$^{87}Sr/^{86}Sr$ as a paleosalinity indicator on mixed marine, brackish-water and terrestrial vertebrate skeletal apatite in late Paleocene-eraly Eocene near-coatal sediments, Mississippi. Chemical Geology. 140, 275-287, 1997.

[29] J. A. Barrat, R. N. Taylor, J. P. André, R. W. Nesbitt, C. Lécuyer, Strontium isotopes in biogenic phosphates from a neogene marine formation : implication for paleoseawater studies. ChemicalGeology. 168, 325-332, 2000.

[30] E. E. Martin, B. A. Haley, Fossil fish teeth as proxies for seawater Sr and Nd isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta. 64, 835-847, 2000.

[31] J. A. Lee-Thorp, N. J. van der Merwe, Carbon isotope analysis of fossil bone apatite. South African Journal of Science. 83, 71–74, 1987.

[32] P. Koch, N. Tuross, M. L. Fogel, The effect of sample treatment and diagenesis on the isotopic integrity of carbonate in biogenic hydroxylapatite. Journal of Archaeological Science.24, 417–429, 1997.

[33] C. M. Nielsen-Marsh, R. E. M. Hedges, patterns of diagenesis in bone II : effects of acetic acid treatment and the removal of diagenetic CO_3^{2-}. Journal of Archaeological Science. 27, 1151-1159, 2000.

[34] J. Z. Metcalfe, F. J. Longstaffe, C. D. White, Method-dependent variations in stable isotope results for structural carbonate in bone bioapatite. Journal of Archaeological Science. 36, 110-121, 2009.

[35] J. Hellawell, C.J. Nicholas, Acid treatment effects on the stable isotopic signatures of fossils. Palaeontology.55, 1-10, 2012.

[36] J. Y. Shin, R. E. M. Hedges, Diagenesis in bone and enamel apatite carbonate ; the potential of density separation to assess the original composition.Journal of Archaeological Science.39, 1123-1130, 2012.

[37] V. Balter, J. F. Saliège, H. Bocherens, A. Person, Evidences of physico-chemical and isotopic modifications in archaeological bones during controlled acid etching. Archaeometry. 44, 329-336, 2002.

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

[39] R. A. Bentley, P. Bickle, L. Fibiger, G. M. Nowell, C. W. Dale, R. E. M. Hedges, J. Hamilton, J. Wahl, M. Francken, G. Grupe, E. Lenneis, M. Teschler-Nicolah, R.-M. Arbogast, D. Hofmann, A. Whittle, Community differentiation and kinshipamong Europe's first farmers. Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A. 109, 9326-9330, 2012.

[40] V. Balter, J. Braga, P. Télouk, F. Thackeray, Evidence for dietary change but not landscape use in South African early hominins. Nature. 489, 558-560, 2012.

[41] A. Longinelli, S. Nuti, Revised phosphate-water isotopic temperature scale. Earth and Planetary Science Letters. 19, 373-376, 1973.

[42] A. Zazzo, C. Lécuyer, S. M. F. Sheppard, P. Grandjean, A. Mariotti, Diagenesis and the reconstruction of paleoenvironments : A method to restore original $\delta^{18}O$ values of carbonate and phosphate from fossil tooth enamel. Geochimica et Cosmochimica Acta. 68, 2245-2258, 2004.