Chapitre 27

Géochimie élémentaire et isotopique des métaux en anthropologie et archéozoologie

Klervia Jaouen[1], Christine Verna[2], Vincent Balter[3]
1 - Department of Human Evolution, Max-Planck-Institute for Evolutionary Anthropology, Allemagne.
2 - CNRS - UPR 2147 « Dynamique de l'Évolution Humaine », France.
3 - Ecole Normale Supérieure de Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, UMR 5276, 69007 Lyon, France.

27.1 Rapports élémentaires Sr/Ca et Ba/Ca et paléo-alimentation

27.1.1 Les bases physiologiques

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. Les tissus squelettiques sont composés de cristaux d'hydroxylapatite, ou bioapatite : $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [1]. Cependant, la formule est plus complexe, car les groupements carbonates (CO_3^{2-}) peuvent être abondants dans les bioapatites. La majorité des éléments du tableau périodique peut, à l'état de trace, participer à la composition chimique des bioapatites. Tous ces éléments, majeurs ou traces, ont une origine commune *via* les fluides physiologiques : l'alimentation.

Comprendre comment une composition chimique dans un os ou une dent d'humain peut renseigner sur un comportement alimentaire implique nécessairement de bien connaître le métabolisme des éléments concernés. Il s'est rapidement avéré que très peu d'éléments chimiques pouvaient être utilisés comme marqueurs alimentaires car les concentrations de la plupart des éléments chimiques sont régulées par l'organisme afin de maintenir l'homéostase au-delà du seuil de carence et en deçà de celui d'intoxication. Pour pouvoir relier l'abondance d'un élément dans les bioapatites d'un organisme à celle de son alimentation, il faut que deux critères soient respectés : l'élément n'est pas activement régulé (il n'est pas essentiel), et sa teneur dans les bioapatites doit représenter celle des fluides physiologiques (c'est-à-dire que cet élément est incorporé dans les bioapatites proportionnellement à sa concentration

dans les fluides physiologiques). Le strontium (Sr) et le baryum (Ba) remplissent ces conditions. Ils n'interviennent pas dans des processus vitaux précis mais tendent à suivre passivement le métabolisme du calcium (Ca). Et ils se substituent très facilement au Ca dans les bioapatites. En conditions normales, le Ca et le Sr sont absorbés dans l'intestin avec un rapport d'environ 2 :1 [2]. La réabsorption rénale du Ca est accompagnée d'une réabsorption moindre du Sr, d'environ encore 2 :1 [3]. Le rapport de l'abondance en Sr sur celle de Ca est donc appauvri de 75 % entre l'alimentation et l'os d'un organisme.

27.1.2 Bilans du transfert du Sr, Ba et Ca entre l'alimentation et les os

Pendant la décennie 1950-1960, en liaison avec les essais nucléaires aériens, diverses études ont été menées pour suivre dans l'environnement le devenir des radionucléides issus des retombées radioactives. Ces données ont permis de calculer indirectement l'appauvrissement relatif du Sr vis-à-vis du Ca entre l'alimentation et les os à chaque étape trophique. Vers 1957, différents auteurs [4-5] observent que le Sr se fixe dans les os des vertébrés, avec un appauvrissement vis-à-vis de l'alimentation d'environ 77 %, une valeur identique à celle calculée à l'échelle d'un organisme. En ce qui concerne le Ba, le bilan du transfert par rapport au Ca est moins bien défini. A l'aide une revue des travaux menés par la Commission Internationale de Protection Radiologique (ICRP), Leggett [6] suggère que l'appauvrissement relatif du Ba vis-à-vis du Ca entre l'alimentation et les os d'un organisme est d'environ de 20 %. Plus récemment, les transferts du Ca, du Sr, et du Ba depuis les sols, en passant par les plantes, les herbivores, jusqu'aux os des carnivores ont fait l'objet d'études approfondies. L'ensemble de ces données illustre bien une réduction des rapports Sr/Ca et Ba/Ca d'une étape trophique à la suivante (Figure 1).

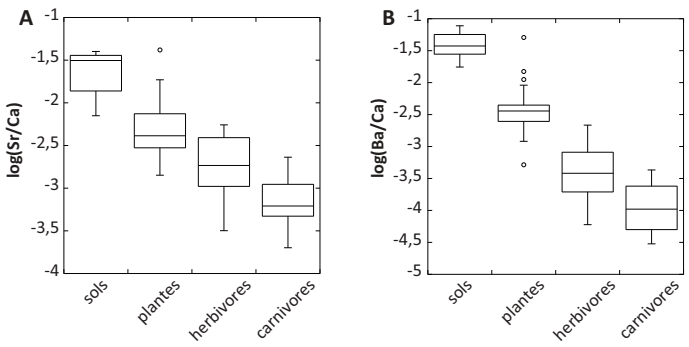


Figure 1 – Compilation des valeurs de Sr/Ca et Ba/Ca dans les réseaux trophiques actuels composés de mammifères. Les herbivores et les carnivores sont représentés par des valeurs mesurées dans les os. Les unités logarithmiques conservent linéairement les écarts entre les étapes trophiques. D'après [7].

27.1.3 Bilans du transfert du Sr, Ba et Ca entre l'alimentation et l'émail dentaire

Les premières données obtenues sur des échantillons actuels montrent une distribution trophique des rapports Sr/Ca (Figure 2A) et Ba/Ca (Figure 2B) dans l'émail dentaire assez différente de celle observée pour les os.

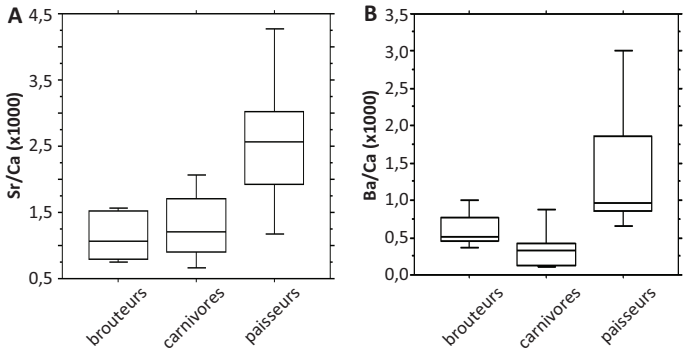


FIGURE 2 – A, Distribution du rapport Sr/Ca dans l'émail dentaire de mammifères actuels d'Afrique du Sud. D'après [8]. B, Distribution du rapport Ba/Ca dans l'émail dentaire de mammifères actuels d'Afrique du Sud. D'après [8].

Certains herbivores, principalement les brouteurs folivores *sensu stricto*, c'est-à-dire ceux qui se nourrissent de feuilles, ont des rapports Sr/Ca dans l'émail dentaire comparables à ceux des carnivores (cette distribution est à comparer avec celle de l'os de la Figure 2). Les rapports Ba/Ca dans l'émail dentaire sont distribués à l'échelle trophique de la même façon que dans les os. Alors que la variabilité des rapports Sr/Ca et Ba/Ca dans le squelette osseux est plutôt faible, les premières études portant sur celle qui existe dans l'émail dentaire [9-13] montrent qu'il existe une très forte variabilité probablement liée aux changements alimentaires pendant les premières années de la vie (allaitement et sevrage). Ainsi, l'ensemble des résultats obtenus sur l'émail dentaire impose de considérer l'émail comme un tissu chimiquement différent de l'os.

27.1.4 Le développement de l'ablation laser

Parallèlement à l'utilisation de plus en plus « populaire » de l'émail dentaire au détriment de l'os, s'est développée une nouvelle technique de mesure des concentrations (mais aussi des rapports isotopiques) par ablation laser [14-15]. Le principe est d'utiliser un laser pour prélever localement de la matière qui est ensuite analysée par spectrométrie de masse. L'avantage de la technique est que l'on peut analyser la composition chimique d'un échantillon avec une résolution spatiale d'environ 50 à 100 μm. Analyser l'émail dentaire à l'aide de cette technique est particulièrement intéressant car la structure de l'émail dentaire est incrémentielle. Il est donc maintenant possible de mesurer l'évolution de la composition chimique, et donc de l'alimentation, pendant la formation d'une dent ; c'est-à-dire de capturer des tranches de vie alimentaire de quelques mois à plus d'un an en fonction de l'espèce considérée.

27.1.5 Exemple d'application

La région du Gauteng en Afrique du Sud est une zone fossilifère de première importance car plusieurs gisements (principalement Kromdraai, Sterkfontein et Swartkrans) continuent de livrer depuis maintenant 70 ans, les vestiges de trois genres d'homininés, *Australopithecus africanus, Paranthropus robustus* et early *Homo*, accom-

pagnés d'une faune très riche en mammifères d'âge plio-pléistocène. Caractériser les comportements alimentaires des Paranthropes et des Humains est essentiel pour mieux comprendre le contexte écologique de l'émergence du genre *Homo*. Nous avons pu analyser par ablation laser et Q-ICPMS (Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) une quinzaine de dents, uniquement des secondes ou des troisièmes molaires, de ces trois genres d'homininés [15].

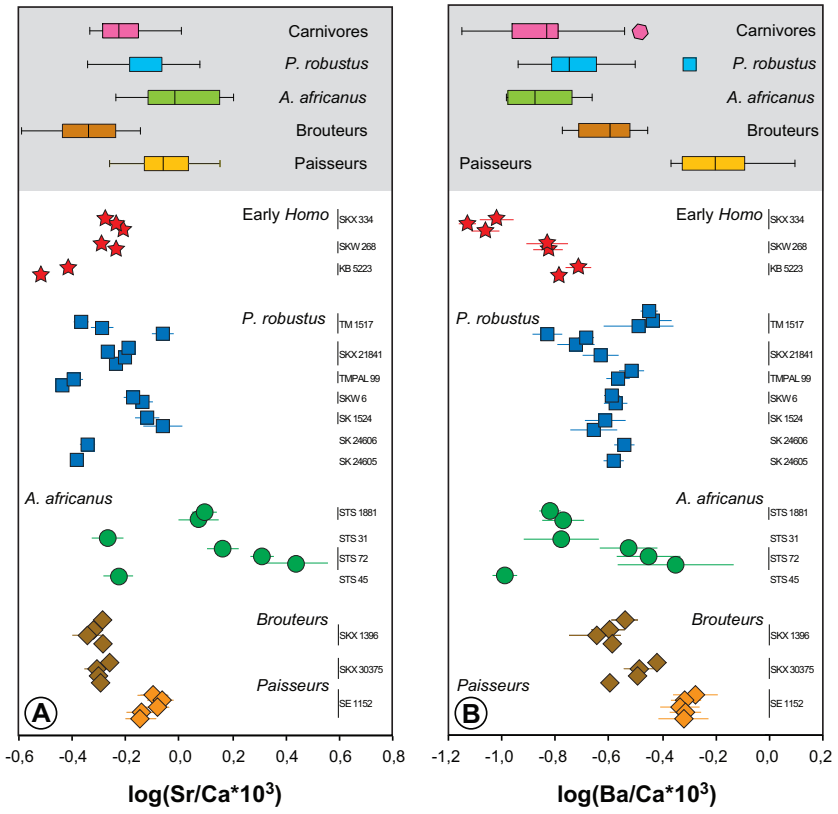


FIGURE 3 – Distribution et variabilité des rapports Sr/Ca (A) et Ba/Ca (B) chez les homininés sud-africains et la faune associée. Les valeurs représentées dans la zone grisée proviennent de [16]. D'après [15].

Les résultats de variabilité intra-individuelle des rapports Sr/Ca et Ba/Ca sont présentés dans la Figure 3 par les barres d'erreurs sur chacun des individus analysés. Ces résultats montrent clairement que la variabilité intra-individuelle du rapport Sr/Ca chez *A. africanus* est bien plus forte que pour les deux autres taxons d'homininés. Ceci est valable, mais dans une moindre mesure, pour le rapport Ba/Ca. Ces résultats de variabilité intra-individuelle suggèrent que le spectre alimentaire était beaucoup plus varié pour *A. africanus* que pour *P. robustus* et early *Homo*. Lorsque les valeurs des rapports Sr/Ca et Ba/Ca sont considérées en même temps, et que l'on compare la distribution des homininés avec celle de la faune, les spécimens d'early *Homo* apparaissent très proches des carnivores, et les spécimens de *P. robustus* quasiment

indiscernables des folivores. *A. africanus* a une distribution très large, qui est à mettre en parallèle avec les fortes variabilités intra-dentaire. Pour expliquer l'ensemble de ces résultats, nous avons proposé qu'il y a environ 2 millions d'années, les australopithèques aux comportements généralistes, laissent place aux paranthropes et aux *Homo*, chacun étant plus spécialiste que leur ancêtre commun. Les paranthropes étaient résolument herbivores, comme le laissait déjà penser l'étude de leur anatomie faciale et dentaire, et les *Homo* plutôt carnivores, ce qui est en accord avec la nécessité d'avoir une alimentation riche pour subvenir aux besoins d'un cerveau qui ne cesse de croître, et la présence d'outils lithiques utilisés pour chasser. Cette hypothèse associe Paranthropes et *Homo* à deux niches écologiques différentes, ce qui permet d'exclure tous types de compétition entre ces deux taxons, et ainsi expliquer leur coexistence pendant quasiment un million d'années dans la même région d'Afrique du Sud.

Beaucoup de travail reste à faire pour mieux comprendre les sources de variations écologiques et ontogéniques des rapports Sr/Ca et Ba/Ca dans l'émail dentaire des mammifères. La faible « popularité » des rapports Sr/Ca et Ba/Ca, en comparaison de celle des isotopes stables du carbone, peut s'expliquer en partie par la suspicion qu'a éprouvée la communauté des archéomètres vis-à-vis des effets de la diagenèse. Cependant, beaucoup de ce qui a été interprété comme résultant de la diagenèse peut aussi s'expliquer par le manque de connaissance du système Sr-Ba/Ca, tant d'un point de vue physiologique qu'écologique. Il est à parier que l'utilisation généralisée de l'émail dentaire, associée à la technique d'ablation laser, renversera cette tendance.

27.2 Rapports isotopiques des métaux : vers de nouvelles applications

La mesure des compositions élémentaires et isotopiques des biominéralisations dans le but de reconstruire les conditions de vie des animaux fossiles n'est pas une idée récente. Peut-être revient-elle à Samuel Epstein en 1951, lorsqu'il publie la première équation reliant la composition isotopique de l'oxygène des carbonates de coquilles à la température de l'eau de mer [17]. Une dizaine d'années plus tard, en 1966, Antonio Longinelli reprend l'idée de Samuel Epstein et l'applique à l'oxygène des phosphates de dents de poissons marins fossiles [18]. A la fin des années 70, Michael DeNiro et Samuel Epstein découvrent que la composition isotopique du carbone et de l'azote des animaux est proportionnelle à celle de leur alimentation [19-20]. Le développement de nouvelles techniques analytiques (spectrométrie de masse couplée à un plasma induit) a progressivement ouvert la voie à l'étude de nouveaux systèmes isotopiques, comme certains alcalino-terreux, le Ca [par ex. 21-23], le Sr [24] et certains métaux de transition (fer, cuivre et zinc, [par ex. 25-27]). Les variations de compositions isotopiques de ces métaux sont de plus en plus utilisées, principalement comme indicateurs trophiques et marqueurs de migration, mais de nouvelles applications en anthropologie et archéozoologie semblent être dorénavant possibles.

27.2.1 Les rapports isotopiques des métaux alcalino-terreux

27.2.1.1 Les rapports d'isotopes stables du Ca ($\delta^{44}Ca$) et du Sr ($\delta^{88}Sr$) et la paléo-alimentation

Le calcium possède six isotopes stables dont les abondances naturelles sont indiquées entre parenthèses, ^{40}Ca (96,941 %), ^{42}Ca (0,647 %), ^{43}Ca (0,135 %), ^{44}Ca (2,086 %), ^{46}Ca (0,004 %), ^{48}Ca (0,187 %). Bien que les concentrations de Ca soient étroitement régulées dans les différents organes, ceux-ci sont caractérisés par des compositions isotopiques du Ca [1] variables car les différents isotopes du Ca ne réagissent pas avec la même énergie au cours des réactions métaboliques. Par exemple, le fractionnement isotopique du Ca entre les os et l'alimentation est d'environ -1 ‰ (Figure 4A). Cette figure illustre aussi qu'il existe un autre fractionnement isotopique du Ca, de valeur négative, entre l'alimentation et les tissus mous des vertébrés. Comme ce fractionnement existe chez tous les vertébrés, la valeur de δ^{44}Ca des os et des dents des vertébrés diminue au fur et à mesure que leur position s'élève dans la chaîne alimentaire (Figure 4B).

Travailler avec les isotopes du Ca dans de l'émail dentaire fossile présente deux avantages considérables qui sont liés au fait que le Ca est le cation le plus abondant dans les hydroxylapatites (il représente à peu près 25 % des atomes d'une mole de bioapatite, oxygène inclus) :

a) Une mesure isotopique du Ca dans un os ou une dent nécessitera un prélèvement d'environ 25 µg d'échantillon. Cette quantité est très faible, et en est à ce point quasiment non-destructive. Pour que le lecteur se fasse faire une idée, il faut prélever dans un os ou une dent, environ 3 mg de matériel pour faire une mesure isotopique de l'oxygène des phosphates, et 3 à 4 mg pour faire une mesure isotopique du carbone des carbonates. Dans les deux cas, c'est 100 fois plus que pour faire une mesure isotopique du Ca !

b) L'influence de la diagenèse sera le plus souvent très limitée, car il faudrait, soit des fluides diagénétiques extrêmement concentrés en Ca, ou des compositions isotopiques en Ca des fluides diagénétiques très marquées pour modifier significativement la composition isotopique du stock énorme de Ca que représente un os ou une dent fossile. De telles concentrations ou compositions isotopiques n'existent pas dans la nature, les eaux de rivières n'excédant jamais quelques centaines de ppm, et une amplitude isotopique inférieure à 1 ‰ [28]. En revanche, le risque associé à la diagenèse est celui de la présence de calcite précipitée dans la porosité de l'émail dentaire, mais il existe des méthodes assez simples (acide acétique dilué) pour dissoudre la calcite (voir chapitre « Géochimie de la diagenèse ») et mesurer uniquement la composition isotopique du Ca de la bioapatite.

Le rapport isotopique du Sr classiquement utilisé en archéologie et en anthropologie contient un isotope radiogénique, le ^{87}Sr (voir chapitre 2.1.2). En 2010, Knudson *et al.* [24] proposent de s'intéresser à un rapport d'isotopes stables non radiogéniques, le rapport ^{88}Sr/^{86}Sr, suggérant qu'il pourrait exister un fractionnement au sein de

1. La notation delta est donnée par la formule : $\delta^{44}Ca = [[(^{44}Ca/^{40}Ca)_{échantillon}/(^{44}Ca/^{40}Ca)_{standard}-1] \times 10^3$. Le standard « SRM915a » est utilisé comme référence internationale.

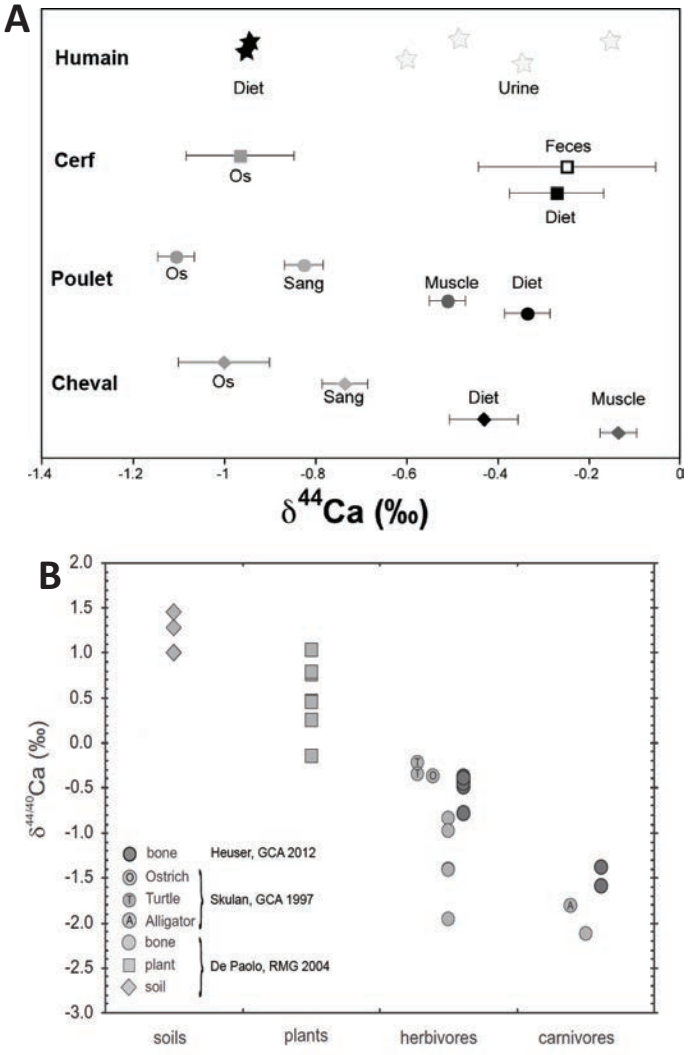


FIGURE 4 – A, Variations des compositions isotopiques du Ca de différents tissus chez des vertébrés en fonction de celle de leur alimentation. D'après [21-22]. B, Variations des compositions isotopiques du Ca en fonction de la position trophique. Modifié d'après [23] pour ne conserver que les échantillons modernes à des fins de lisibilité.

la chaîne trophique comme cela a pu être observé pour les isotopes du Ca, et le rapport Sr/Ca. L'intérêt de la mesure du $\delta^{88}Sr$ [2] est qu'il peut être analysé à partir du même prélèvement d'os ou d'émail dentaire que celui réalisé pour les études de mobilité à partir du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$. Cette étude est pour le moment unique en son genre. Elle montre qu'il existe des différences entre les valeurs de $\delta^{88}Sr$ de plusieurs

2. La notation delta est donnée par la formule : $\delta^{88}Sr = [\ [(^{88}Sr/^{86}Sr)_{échantillon}/(^{88}Sr/^{86}Sr)_{standard}-1] \times 103$. Le standard « SRM987 » est utilisé comme référence internationale

animaux suggérant une distribution trophique. Cette étude requiert donc des travaux ultérieurs afin d'être confirmée et d'affiner le potentiel de ce nouvel outil isotopique de reconstitution des paléo-régimes alimentaires.

27.2.1.2 Les rapports d'isotopes radiogéniques du Sr ($^{87}Sr/^{86}Sr$) et la paléo-mobilité

Le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ est de plus en plus utilisé en archéologie et en anthropologie pour déceler si les animaux et les humains sont morts là où ils ont préférentiellement résidé pendant leur vie. Une précision méthodologique est ici nécessaire. L'isotope stable ^{87}Sr est produit par la désintégration radioactive du ^{87}Rb. Le Sr se substitue au Ca dans les minéraux tels que les feldspaths plagioclase, calcite, dolomite, aragonite, gypse et apatite. Le Rb se substitue souvent au potassium dans les minéraux tels que la muscovite, biotite, et illite. Le $^{86}Sr/^{87}Sr$ d'un minéral dépend donc (1) du Sr originel au moment de la cristallisation de la roche, (2) du rapport $^{87}Rb/^{86}Sr$ et, (3) du temps écoulé depuis sa formation. Ainsi, le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ varie en fonction de la composition chimique et de l'âge des roches.

Comme les spectromètres de masse ne peuvent mesurer précisément que des rapports isotopiques, les abondances de ^{87}Sr sont normalisées à celle de ^{86}Sr. Pour corriger ce qu'on appelle le « biais en masse » , qui traduit le fait que les spectromètres de masse produisent des fractionnements isotopiques qu'il faut corriger, le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ est normalisé à un rapport $^{88}Sr/^{86}Sr$ maintenu constant. Les petites variations isotopiques d'origine biologique seront effacées par cette technique de normalisation.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour déceler de la mobilité dans les populations anciennes. Elles reposent toutes sur la comparaison des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ mesurés dans un tissu minéralisé précocement (typiquement l'émail dentaire) caractéristique du milieu de résidence pendant les premières années de la vie, ou dans un tissu minéralisé plus tardivement (typiquement la dentine ou l'os), caractéristique du milieu de résidence pendant les dernières années de la vie, avec ceux mesurés dans les terrains avoisinants le lieu d'inhumation ou le gisement fossilifère. Notons cependant que l'os ou la dentine sont facilement sujets à des échanges avec le Sr du sol au cours de l'enfouissement, tandis que l'émail est peu affecté par la diagénèse et conserve généralement le Sr incorporé in vivo (voir chapitre « Géochimie de la diagenèse »).

L'application de cette méthode aux faunes pléistocènes peut permettre d'éclairer non seulement la paléoécologie de ces espèces animales, mais aussi de façon indirecte les stratégies de subsistance des populations humaines. Ainsi, une étude menée sur des dents de rennes provenant du site de Jonzac en Charente-Maritime [29], combinée avec l'étude archéozoologique, indique que les groupes néandertaliens exploitaient les rennes de façon saisonnière intensive au cours de leur migration annuelle.

Pour les groupes humains, des travaux assez nombreux ont permis d'identifier au sein d'assemblages archéologiques des individus immigrés, de caractériser des réseaux économiques et sociaux à longue distance et parfois les structures sociales des groupes. Très récemment, des résultats [30] utilisant cette méthode ont montré qu'à la veille de la transition Mésolithique/Néolithique, les populations d'Europe balkanique ont vu plusieurs vagues de migrants s'installer dans la région (Figure 5A). La technique d'ablation laser peut aussi être utilisée pour mesurer les variations du rap-

port $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans l'émail dentaire, et détecter pour un individu, des comportements de mobilité à l'échelle saisonnière (Figure 5B) [15].

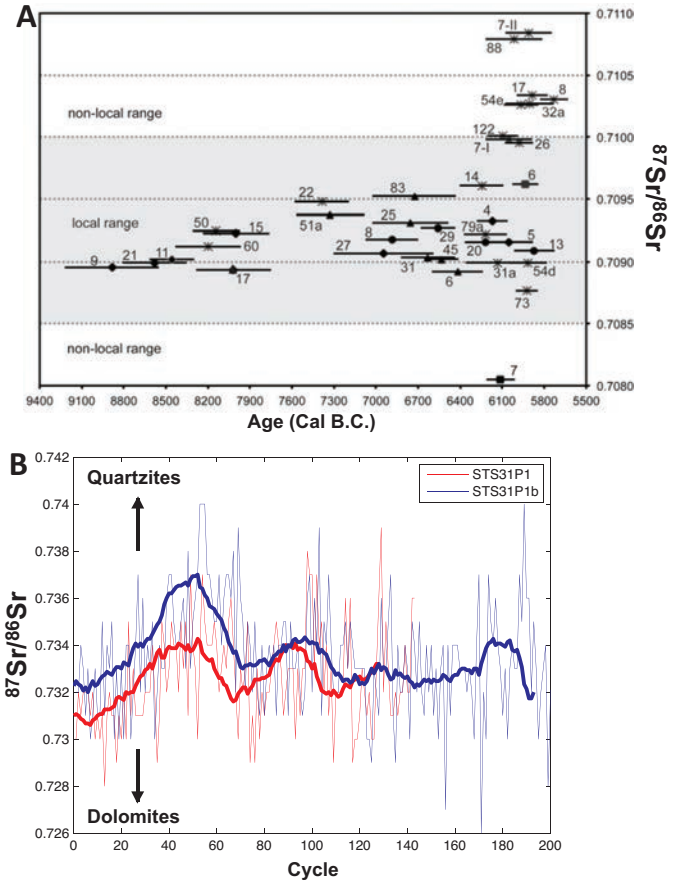


FIGURE 5 – A, Distribution des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction de l'âge ^{14}C d'individus appartenant à différentes populations d'Europe balkanique. La proportions d'individus non-locaux, c'est-à-dire ayant des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ différents des environs des nécropoles où ils ont été inhumés, augmente vers 6000 B.C., à la veille de la transition Mésolithique/Néolithique. D'après [30]. B, variations intra-dentaires du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans une 3ème molaire du spécimen STS31, appartenant au genre *Australopithecus africanus*. Les variations du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ montrent que ce spécimen se déplaçait entre les terrains dolomitiques et quartzitiques tout en s'y nourrissant avec une fréquence d'environ trois mois. D'après [15].

Toutefois, la quasi-totalité des études menées jusqu'ici concerne des populations sédentaires de l'Holocène et les travaux appliquant cette méthode aux homininés fossiles plio- ou pléistocènes sont encore rares. Si une toute première tentative d'application avait eu lieu au milieu des années 1990 [31], ce n'est que très récemment que l'application de ces méthodes aux groupes humains fossiles a véritablement débuté, en particulier grâce au développement de la technique peu destructive de l'ablation-laser [12,32,33].

27.2.2 Les rapports isotopiques des métaux de transition

27.2.2.1 Les rapports d'isotopes stables du Fe ($\delta^{56}Fe$), du Cu ($\delta^{65}Cu$) et du Zn ($\delta^{66}Zn$)

Le fer (Fe), le cuivre (Cu) et le zinc (Zn) sont trois métaux essentiels à la vie et leurs concentrations sont régulées par l'homéostase afin de subvenir aux besoins de l'organisme. Les concentrations de ces métaux ne peuvent donc en rien renseigner sur de potentielles sources alimentaires comme cela a été longtemps pensé. En revanche, les compositions d'isotopes stables de ces métaux (tableau 1), notées $\delta^{56}Fe$ [3], $\delta^{65}Cu$ [4] et $\delta^{66}Zn$ [5], varient dans l'organisme de sorte que chaque organe possède une signature isotopique caractéristique [25-27].

Tableau 1 – Abondances naturelles des isotopes stables du fer, cuivre et zinc.

Fer				**Cuivre**		**Zinc**				
^{54}Fe	^{56}Fe	^{57}Fe	^{58}Fe	^{63}Cu	^{65}Cu	^{64}Zn	^{66}Zn	^{67}Zn	^{68}Zn	^{70}Zn
5.8%	91.7%	2.2%	0.3%	69.2%	30.8%	48.6%	27.9%	4.1%	18.8%	0.6%

Le fait qu'il existe des distributions systématiques des isotopes stables du Fe, Cu et Zn dans les organes de mammifères, nous a poussé à tester si ces distributions étaient conservées dans les réseaux trophiques, comme dans le cas des isotopes stables du Ca (Voir 2.1.1.). Nous avons donc mesuré les valeurs de $\delta^{56}Fe$, $\delta^{65}Cu$ et $\delta^{66}Zn$ dans des os et des dents de carnivores et d'herbivores provenant de deux réseaux trophiques en Afrique du Sud (Figure 6) [34].

Ces premiers résultats montrent que les compositions isotopiques des métaux de transition étudiés ont un fort potentiel de nouveaux traceurs paléo-alimentaires. Les fractionnements observés entre plantes-herbivores et herbivores-carnivores sont cohérents entre les deux sites et permettent d'esquisser les premiers traits d'un schéma de fractionnements isotopiques des métaux de transition le long des chaînes trophiques : un appauvrissement en ^{56}Fe très marqué entre les carnivores et les herbivores, d'environ -0.8 ‰, appauvrissement en ^{56}Fe manifestement plus discret entre les végétaux et les herbivores (-0.2 ‰) ; un enrichissement en ^{65}Cu très marqué entre les carnivores et les herbivores, d'environ +0.8 ‰, et aucun fractionnement entre les végétaux et les herbivores ; un potentiel appauvrissement en ^{66}Zn entre les carnivores et les herbivores (-0.1 ‰), et un fort enrichissement en ^{66}Zn entre les herbivores et les plantes (+0.7 ‰).

3. La notation delta est donnée par la formule : $\delta^{56}Fe = [\,[(^{56}Fe/^{54}Fe)_{échantillon}/(^{56}Fe/^{54}Fe)_{standard}-1] \times 10^3$. Le standard « IRMM014 » est utilisé comme référence internationale.

4. La notation delta est donnée par la formule : $\delta^{65}Cu = [\,[(^{65}Cu/^{63}Cu)_{échantillon}/(^{65}Cu/^{63}Cu)_{standard}-1] \times 10^3$. Le standard « NIST976 » est utilisé comme référence internationale.

5. La notation delta est donnée par la formule : $\delta^{66}Zn = [\,[(^{66}Zn/^{64}Zn)_{échantillon}/(^{66}Zn/^{64}Zn)_{standard}-1] \times 10^3$. Le standard « JMC 3-0749L » est utilisé comme référence internationale.

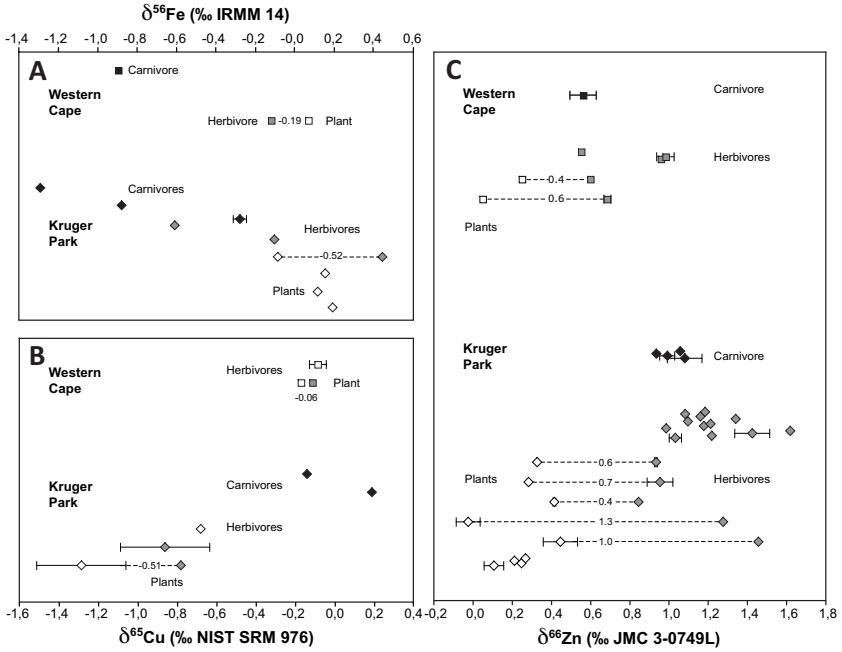


FIGURE 6 – Distribution des valeurs de δ^{56}Fe (A), de δ^{65}Cu (B) et de δ^{66}Zn (C) dans les os d'herbivores et des carnivores actuels d'Afrique du Sud. Les valeurs indiquées sur le graphique indiquent les fractionnements isotopiques mesurés entre un herbivore et les résidus de plantes trouvés piégés dans la dent. D'après [34].

27.2.3 Le sexe isotopique

La détermination du sexe des humains fossiles est une discipline à part entière en paléoanthropologie qui utilise principalement des informations morphométriques mesurées sur l'os coxal et génétiques obtenues dans l'ADN ancien. En estimant la gamme de variabilité des compositions isotopiques du fer dans des objets biologiques, Walczyk et von Blanckenburg ont mis en évidence qu'il existe un enrichissement en isotopes lourds du fer dans le sang des femmes par rapport à celui des hommes [25]. En plus du Fe, nous avons découvert qu'il existe aussi une différence isotopique du Cu entre le sang des femmes et des hommes [35]. Comme les os sont des tissus de réserve et d'échanges richement irrigués, ils sont d'excellents candidats pour enregistrer la signature isotopique des métaux du sang.

Les valeurs de δ^{56}Fe et δ^{65}Cu de phalanges d'individus inhumés dans un cimetière médiéval, et qui avaient été sexés sur la base de la morphométrie du coxal, montrent que la différence observée dans le sang existe aussi dans l'os (Figure 7) [27].

Ainsi, la distribution isotopique du fer et du cuivre observée dans le sang s'enregistre bien dans l'os. Des études sont actuellement en cours pour comprendre l'origine physiologique de ces différences isotopiques entre les sexes, et aussi de savoir si l'émail dentaire, moins sensible à la diagenèse que l'os, pourrait aussi être utilisé pour sexer isotopiquement les restes fossiles.

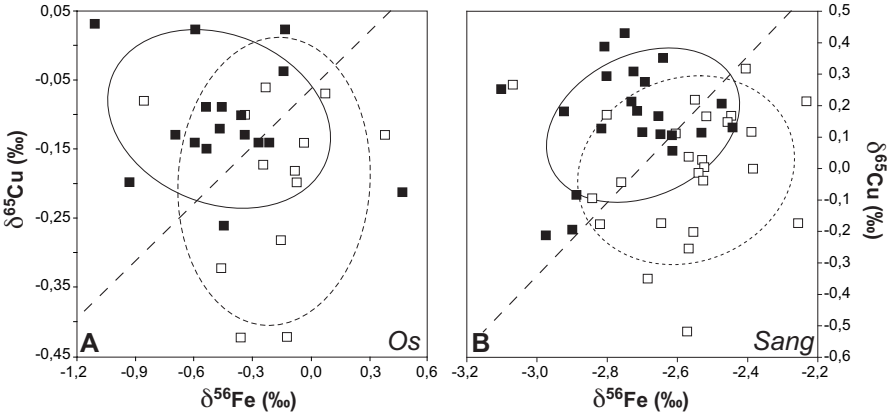


FIGURE 7 – Distribution des compositions isotopiques du fer et du cuivre dans les os (A) et dans le sang (B). Les ellipses correspondent aux moyennes ± 1s. Les droites en pointillés renvoient à la meilleure discrimination entre les femmes et les hommes. Selon ces droites, les femmes et les hommes sont correctement classés à 83 % pour les os et à 81 % pour le sang. On notera la différence d'échelle de δ^{56}Fe et δ^{65}Cu entre les os et le sang qui correspond au fractionnement isotopique entre ces deux tissus et qui est égal à environ -2,3 ‰ pour le fer et +0,3 ‰ pour le Cu. D'après [27].

La mesure des isotopes stables des métaux ouvre de nouvelles voies pour l'anthropologie et l'archéozoologie. Beaucoup d'efforts restent à fournir pour mieux comprendre les origines physiologiques et physico-chimiques des fractionnements isotopiques qui interviennent dans l'organisme, mais aussi pour décrire plus finement la variabilité isotopique qui existe d'un point de vue écologique.

Remerciements

V.B. et K.J. remercient la Fondation Bullukian pour l'aide financière pendant les travaux de thèse de K.J. V.B. remercie aussi les programmes ECLIPSE2, PALEO2, EC2CO et INTERRVIE de l'INSU. Un grand merci à Marie Balasse pour l'invitation et la relecture.

Bibliographie

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

[2] C. S. Marcus, R. H. Wassermann, Comparison of intestinal discrimination between calcium ^{47}, strontium ^{85} and baryum ^{133}. American Journal of Physiology. 209, 973-977, 1965.

[3] E. Kobayashi E., K. T. Suzuki, Biological discrimination between calcium and strontium in the kidney and bone of calcium-deficient growing rats. Journal of Trace Elements in Experimental Medicine. 3, 327-336, 1990.

[4] R. H. Wasserman, C. L. Comar, D. Papadopoulou, Dietary calcium levels and retention of radiostrontium in the growing rat. Science. 126, 1180-1182, 1957.

[5] C. L. Comar, L. Russell, R. Wasserman, Strontium-calcium movement from soil to man. Science. 126, 485-496, 1957.

[6] R. W. Leggett, Fractional absorption of ingested barium in adult humans. Health Physics. 62, 556-561, 1991.

[7] V. Balter, Allometric constraints on Sr/Ca and Ba/Ca partitioning in terrestrial trophic chains. Oecologia. 139, 83-88, 2004.

[8] 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.

[9] S. Peek, M.T . Clementz, Ontogenetic variations in Sr/Ca and Ba/Ca ratios of dental bioapatites from Bos taurus and Odocoileus virginianus. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. 26, 248– 254, 2012.

[10] D. Kang,D. Amarasiriwardena, A. H. Goodman, Application of laser ablation–inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA–ICP–MS) to investigate trace metal spatial distributions in human tooth enamel and dentine growth layers and pulp. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 378, 1608-1615, 2004.

[11] A. E. Dolphin, A. H. Goodman, D. D. Amarasiriwardena, Variation in elemental intensities among teeth and between pre- and postnatal regions of enamel. American Journal of Physical Anthropology. 128, 878-890, 2005.

[12] V. Balter, P.Télouk, B. Reynard, J. Braga, F. Thackeray, F. Albarède, Analysis of coupled Sr/Ca and $^{87}Sr/^{86}Sr$ variations in enamel using laser-ablation tandem quadrupole-multicollector ICPMS. Geochimica et Cosmochimica Acta. 72, 3980-3990, 2008.

[13] L. T. Humphrey, M. C. Dean, T. E. Jeffries, T. E. M. Penn, Unlocking evidence of early diet from tooth enamel. Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A. 105, 6834-6839, 2008.

[14] S. Copeland, M. Sponheimer, D. J. de Ruiter, J. A. Lee-Thorp, D. Codron, P. J. le Roux, V. Grimes, M. P. Richards, Strontium isotope evidence for landscape use by early hominins. Nature. 474, 76-79, 2011.

[15] 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.

[16] 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.

[17] S. Epstein, R. Buchbaum, H. Lowenstam, H. Urey, Carbonate-water isotopic temperature scale. Geological Society of American Bulletin. 62, 417-426, 1951.

[18] A. Longinelli, Ratios of oxygen-18/oxygen-16 phosphate and carbonate from living and fossil marine organisms. Nature. 211, 923-927, 1966.

[19] M. J. DeNiro, S. Epstein, Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. Geochimica et Cosmochimica Acta. 42, 495-506, 1978.

[20] M. J. DeNiro, S. Epstein, Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. Geochimica et Cosmochimica Acta. 45, 341-351, 1981.

[21] J. Skulan, D. DePaolo, Calcium isotope fractionation between soft and mineralized tissues as a monitor of calcium use in vertebrates. Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A. 96, 13709-13713, 1999.

[22] N. C. Chu, G. M. Henderson, N. S. Belshaw, R. E. M. Hedges, Establishing the potential of Ca isotopes as proxy for consumption of dairy products. Applied Geochemistry. 21, 1656–1667, 2006.

[23] A. Heuser, T. Tütken, N. Gussone, S. Galer, Calcium isotopes in fossil bones and teeth — Diagenetic versus biogenic origin. Geochimica et Cosmochimica Acta. 75 3419–3433, 2011.

[24] K.J. Knudson, H. M. Williams, J. E. Buikstra, P. D. Tomczak,G. W. Gordon, A. D. Anbar, Introducing $d^{88/86}Sr$ analysis in archaeology : a demonstration of the utility of strontium isotope fractionation in paleodietary studies. Journal of Archaeological Science. 37, 2352-2364, 2010.

[25] T. Walczyk, F. von Blanckenburg, Natural Iron Isotope Variations in Human Blood. Science. 295, 2065-2066, 2002.

[26] V. Balter, A. Zazzo, A. Moloney, F. Moynier, O. Schmidt, F. Monahan, F. Albarède, Bodily variability of zinc natural isotope abundances in sheep. Rapid Communications in Mass Spectrometry. 24, 605-612, 2010.

[27] K. Jaouen, V. Balter, E. Herrsher, A. Lamboux, P. Télouk, F. Albarède, Fe and Cu stable isotopes in archeological human bones and their relationship to sex. American Journal of Physical Anthropology. 148, 334-340, 2012.

[28] A. D. Schmitt, F. Chabaux, P. Stille, The calcium riverine and hydrothermal isotopic flux and the oceanic calcium mass balance. Earth and Planetary Science Letters. 213, 503-518, 2003.

[29] K. Britton, V. Grimes, L. Niven, T. E. Steele, S. McPherron, M. Soressi, T. E. Kelly, J. Jaubert, J.-J. Hublin, M. P. Richards, Strontium isotope evidence for migration in late Pleistocene Rangifer : Implications for Neanderthal hunting strategies at the Middle Palaeolithic site of Jonzac, France. Journal of Human Evolution. 61, 176-185, 2011.

[30] D. Boric, T.D. Price, Strontium isotopes document greater human mobility at the start of the Balkan Neolithic. Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A. 110, 3298-3303, 2013.

[31] A. Sillen, G. Hall, R. Armstrong, Strontium calcium ratios (Sr/Ca) and strontium isotopic ratios ($^{87}Sr/^{86}Sr$) of Australopithecus and Homo sp. from Swartkrans. Journal of Human Evolution. 28, 277–285, 1995.

[32] S.R. Copeland, M. Sponheimer, P. J. le Roux, V. Grimes, J. A. Lee-Thorp, D. J. de Ruiter, M. P. Richards, Strontium isotope ratios ($^{87}Sr/^{86}Sr$) of tooth enamel : a comparison of solution and laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry methods. Rapid Communications in Mass Spectrometry. 22, 3187-3194, 2008.

[33] A. Simonetti, M. R. Buzon, R. A. Creaser. In-situ elemental and Sr isotope investigation of human enamel by laser ablation-(MC)-ICPMS : successes and pitfalls. Archaeometry. 50, 371-385, 2008.

[34] K. Jaouen, M. L. Pons, V. Balter, Iron, copper and zinc isotopic fractionation up mammal trophic chains. Earth and Planetary Science Letters. 374, 164-172, 2013.

[35] F. Albarède, P. Télouk, A. Lamboux, K. Jaouen, V. Balter, Isotopic evidence of unaccounted for Fe and Cu erythropoietic pathways. Metallomics. 3, 926-933, 2011.