



# Une introduction à la biominéralisation : diversité et unité

## An introduction to biomineralisation: diversity and unity

### Avant-propos

#### 1. Introduction

La biominéralisation constitue un domaine de recherche interdisciplinaire actuellement très actif. Cette constatation nous a incités à réunir nos efforts pour présenter une série de points de vue complémentaires provenant d'horizons disciplinaires différents, lors d'un séminaire organisé en commun par les chaires de *Chimie de la matière condensée* (Jacques Livage) et de *Biologie historique et Évolutionnisme* (Armand de Ricqlès), au Collège de France, les 15 et 16 mai 2003.

Les communications orales présentées lors de cette réunion constituent la base des articles originaux réunis dans ce numéro thématique des *Comptes Rendus Palevol*. Toutefois, un certain nombre de communications au séminaire n'ont pu être reprises ici, pour diverses raisons, tandis que, en revanche, le présent numéro thématique s'enrichit de quelques communications originales supplémentaires qui n'avaient pu être alors présentées.

Le terme commode de biominéralisation recouvre un champ très vaste, celui de l'étude des minéralisations biologiques [2].

Les êtres vivants sont très généralement capables d'associer intimement leurs constituants organiques cytoplasmiques ou extracellulaires à divers minéraux figurés, qui vont ainsi se retrouver, soit au sein des cellules elles-mêmes, soit plus ou moins intimement associés à des matrices extracellulaires, souvent très spécifiques. Dans les deux cas, il apparaît clairement que ce sont les activités biologiques cellulaires elles-mêmes qui, de quelque façon, contrôlent directement ou indirectement la production, le dépôt, voire parfois la résorption des biominéraux. Ce contrôle est intégré de façon à la fois hiérarchique et globale, depuis l'acti-

### Foreword

#### 1. Introduction

The study of biomineralisation is currently a very active interdisciplinary field. Accordingly, we have organized at the 'Collège de France' (Paris) a two-day symposium (15–16 May 2003), common to the Chairs of Solid-State Chemistry (Jacques Livage) and that of Historical Biology and Evolutionism (Armand de Ricqlès). The papers found in this issue are derived from this meeting, with some additional contributions.

The versatile word, biomineralisation, covers the full spectrum of issues devoted to the study of minerals produced by living organisms [2].

Living organisms are usually able to associate intimately their living components to solid-state minerals that will become either part of intracellular compartments or more or less closely associated to extracellular matrices, often highly specific. In both cases, it is clear that the cells' biological activities are themselves responsible for the deposition, and sometimes for the resorption of biominerals. Moreover, the control of mineral deposition is hierarchically integrated, from the activity of one cell up to the shaping of the whole organism's morphology.

Accordingly, this very general, and probably very old, biological property consisting in a close association between a rigid mineral phase and the living organic components that produce it, defines biomineralisation. Because biominerals are closely linked, at all hierarchic levels, to organic matrices, they are specifically textured and structured in such a way that they form composites, or compound materials, often with surprising physicochemical and mechanical characteristics.

tivité de la cellule individuelle jusqu'au déterminisme de la morphologie de l'organisme entier.

Il existe donc une propriété biologique très générale, et sans doute extrêmement ancienne et fondamentale, d'association intime entre la matière organique du vivant et une phase minérale rigide élaborée par l'activité biologique. C'est l'étude de cette propriété, sous ses divers aspects, qui constitue un sujet original de recherche, celui des biominéralisations. Associant le plus souvent une trame organique spécifique à un dépôt minéral dont la texture fine et la structuration, à toutes les échelles, est biologiquement contrôlée, les biominéraux constituent des *matériaux composites* aux propriétés physico-chimiques et mécaniques spécifiques souvent étonnantes.

Ce très vaste domaine va concerner à la fois l'analyse descriptive et fonctionnelle des tissus minéralisés des êtres vivants faisant partie intégrante de l'organisme, squelettes par exemple, mais aussi celle des productions minéralisées d'origine biologique, tels que calculs, concrétions ou coquilles d'œufs. Dans tous les cas, les études porteront non seulement sur la description des biostructures minéralisées, mais encore sur la compréhension des mécanismes d'élaboration ou de destruction des biominéraux constitutifs. Au-delà de ces considérations, se posera évidemment le problème du rôle, des fonctions biologiques, en fait très variées, des biominéralisations. Finalement, à quoi servent les squelettes ? À des fonctions mécaniques patentes, évidemment, chez les organismes terrestres de grande taille, mais peut être tout simplement, à l'origine, à des fonctions d'excrétion et de détoxification cellulaire. À plus vaste échelle, on pourra s'interroger sur les conséquences générales des biominéralisations dans l'évolution à long terme de la vie et du devenir de la planète qui la porte...

On le voit, la biominéralisation se situe aux confins de l'organique et du minéral : son étude requiert des approches techniques (et intellectuelles) très variées : histologie, cytologie ultrastructurale, biochimie, biophysique, cristallographie, chimie et, de plus en plus, biologie et génétique moléculaire... En retour, cette problématique intéresse une multitude de domaines théoriques ou appliqués, de la paléontologie à l'ingénierie industrielle ou à la pratique biomédicale.

## 2. Aspects géologiques et paléontologiques

D'une certaine manière, il n'y aurait que peu de géologie stratigraphique et de chronostratigraphie sans

As a bridge between the living, organic and the mineral worlds, the study of biomineralisation requires highly varied technical (and intellectual) approaches, e.g., from histology to biophysics, and crystallography to chemistry, and now, more and more, molecular biology and genetics. Conversely, biomineralisation is of interest to numerous basic or applied fields, from palaeontology to industrial engineering or biomedical practice.

## 2. Geological and palaeontological aspects

Almost no stratigraphic geology would exist without the availability of sedimentary rocks, many of which are the final results of biomineralisations that first occurred perhaps as early as life took shape on this planet [1]. At another scale, a general property of mineralised hard tissue is the recording of time by the deposition thickness, as allowed by the very general accretionary mode of skeletal production. Hence, the field of sclerochronology developed, some of the best recorders of biological time being corals [1], the fish otolith [20], and molluscan shells [16].

There are close links between biomineralisation and fossilisation processes. In most cases, fossils are indeed the present (if modified) remains of skeletons mineralised in vivo, but this is not always the case. The famous Proterozoic and Early Palaeozoic fossiliferous beds of China [10], as well of the Canadian Burgess shales, contain exquisitely preserved soft organisms that owe their fossilisation entirely to the presumably rapid, bacterially induced, post mortem geochemical process. The general scarcity of fossils before the so-called 'Cambrian explosion' some 545 Myr ago may be explained by the very small size of the Precambrian organisms, but also by the lack, or rarity, of some biomineralisations [14]. And why, at the time of the 'explosion', do organisms evolve from the millimetric size of the Upper Proterozoic 'small shelly fossils' to the centimetric or decimetric sizes of Cambrian and post-Cambrian organisms, this taking place almost simultaneously in various animal phyla, perhaps already set apart since tens, or even hundred of millions years? One will find here (e.g., [1,16,17]), if not complete answers to such problems, at least some valuable fuel for thought. Vertebrate fossilization is a field in itself. Vertebrate fossil skeletons demonstrate specific textural, microstructural and chemical peculiarities recogni-

l'empilement des couches sédimentaires, pour beaucoup constituées par l'accumulation de microfossiles ou de leurs débris, résultats ultimes de biominéralisations intervenues peut-être dès les origines de la vie sur notre globe [1].

À une autre échelle de perception que celle des strates géologiques, une propriété générale des tissus durs minéralisés est l'enregistrement du temps par l'épaisseur de matière. Grâce au modèle accréctionnel de constitution des squelettes, très fréquent dans les processus de biominéralisation, s'est développée la sclérochronologie, avec ses multiples aspects. Certains des modèles les plus performants à cet égard nous sont fournis par les coraux constructeurs de récifs [1], la structure des otolithes [20], mais d'autres biominéralisations, tels la coquille des bivalves [16] ou la dentine et le ciment dentaire [12] constituent eux aussi d'admirables enregistreurs du temps biologique.

Biominéralisation et fossilisation entretiennent des rapports étroits. Il n'y aurait pour ainsi dire pas de paléontologie sans les biominéralisations. On sait que, dans l'immense majorité des cas, les fossiles sont en effet des restes de squelettes résultant de processus de biominéralisation *in vivo*. Ainsi, en général, pas de squelettes, pas de fossiles, sauf circonstances assez exceptionnelles. C'est le cas dans divers *Lagerstätten*, à commencer par les célèbres gisements du Protérozoïque supérieur de Chine du Sud, qui ont conservé des gastrula et morula phosphatisées ; il en va de même pour les gisements cambriens de Chen Yang, toujours en Chine [10] et les célèbres schistes de Burgess du Canada, qui ont conservé tous les détails d'organismes au corps mou, dépourvus de squelettes minéralisés, avec un luxe de précision inouï. Dans de tels exemples, on ne peut pas parler véritablement de biominéralisations, puisque les minéraux formant en fin de compte les fossiles sont le fruit de substitutions chimiques post mortem qui n'ont rien à voir avec l'activité biologique des organismes fossilisés eux-mêmes. Il est cependant évident que leur fossilisation a découlé d'une interaction chimique extrêmement précise, et sans doute très rapide, entre leur matière organique constitutive et l'environnement abiotique, sans doute par l'entremise d'activités bactériennes spécifiques.

La relative rareté des fossiles figurés avant « l'explosion cambrienne », il y a quelque 545 Ma, tient à la fois à la taille probablement microscopique de la plu-

zed to be specific of palaeoecological, taphonomical and geochemical circumstances [23]; thus, one has to learn how to retrieve and decipher such information, as shown here through some examples [5,7,21].

### 3. Biological and phylogenetic aspects

As demonstrated here, biomineralisation among the great clades of animals appears as a highly varied operation from various points of view. It could have been possible to extend the survey of this diversity to more numerous groups of 'invertebrates' [4], without necessarily modifying the general picture of the subject. Among Metazoans, biomineralisations are usually linked to the ectoderms among diploblasts (Cnidarians [1]) and triploblastic protostomians, while mesoderm is mostly involved among deuterostomians. Among vertebrates, most biomineralisations are based on calcium phosphate, associated to various organic matrices, depending on the tissue. Apatites of hard tissues are reviewed here by Sophie Cazalbou et al. [5], while Michel Goldberg et al. [12], on the one hand, and Louise Zylberberg [24], on the other, review some recent issues on biomineralisation structures and mechanisms in dental and bone tissues, respectively. Bone, as a vertebrate-specific tissue, is noteworthy for its extended ability to become resorbed and reconstructed under biological control, a property seldom observed in other mineralised tissues, to the point where bone resorption paradoxically evolved as a mechanism necessary to shape formation during growth [9,25]. Hence, it is remarkable that some Crustaceans have developed the property of resorption/redeposition somewhat similar to bone [15], in spite of the fact that skeletal growth, in this case, follows a completely different logic from that of the vertebrates, since it is dominated by moulting phenomenon [22]. Some interesting non-skeletal biomineralisations are produced by vertebrates on the basis of calcium carbonates (otolithes [20], eggshells [19]). As suggested by the late Steven J. Gould [13,18], if metazoans had not produced biominerals as we know them, unpredictable pathways of terrestrial life would have followed!

Beyond the extensive diversity of its patterns and structures, is there a fundamental historical unity of biomineralisation as a process? Or have biomineralisations evolved independently several times within various distinct phyla? This last interpretation may be

part des organismes précambriens, mais aussi à la rareté ou à l'absence de certaines biominéralisations [14].

Et pourquoi, à partir du Cambrien inférieur, passe-t-on « brusquement » des *small shelly fossils* du Protérozoïque supérieur, de dimensions millimétriques, à des organismes dont les squelettes sont de dimensions centimétriques, voire décimétriques ? Pourquoi cette transformation semble-t-elle intéresser de façon à peu près simultanée des phyla d'organismes très différents, probablement déjà séparés les uns des autres depuis des dizaines, voire peut-être des centaines de millions d'années, et utilisant parfois des biominéraux très différents ? On trouvera ici (voir par exemple [1,16,17]), sinon des réponses, du moins de pertinents éléments de réflexion à ce sujet.

La fossilisation du squelette des vertébrés constitue à elle seule un immense et actif sujet d'études. Il est clair que les diverses caractéristiques spécifiques de leurs tissus squelettiques interfèrent de façon complexe avec les conditions d'environnement, elles-mêmes variées, pour produire, en fin de compte, des fossiles différents [23]. Leurs caractéristiques texturales, microstructurales et physico-chimiques recèlent donc en retour une multitude d'informations paléoécologiques, taphonomiques et géologiques qu'il importe d'apprendre à recueillir et à décoder. Divers exemples sur les tissus dentaires et osseux sont donnés ici [5,7,21].

### 3. Aspects biologiques et phylogénétiques

Comme le montrent les diverses contributions ici présentées, les processus de biominéralisation paraissent extrêmement variés, à divers points de vue. Il aurait été possible, à cet égard, d'illustrer d'autres modèles zoologiques importants (Échinodermes, Brachiopodes, Urochordés, etc. [4]) qui auraient encore augmenté cette diversité, mais sans nécessairement modifier la problématique générale du sujet.

Les biominéralisations interviennent, au moins chez les métazoaires, en liaison avec des couches tissulaires variées selon les phyla, généralement l'ectoderme chez les diploblastiques [1] et les triploblastiques protostomiens, tandis que le mésoderme est principalement impliqué chez les deutérostomiens. Chez ces derniers, et en particulier chez les Vertébrés, les biominéralisations squelettiques sont réalisées, avec peu d'exceptions, par le phosphate de calcium, associé à des trames

suggérées par l'analyse à face value of the 'Cambrian explosion'. However, molecular biology now suggests, more and more insistently, another point of view. The study of the organic matrices associated to biomineralisations and now, more and more, of the corresponding genes [12,15–17,19] suggests that there might be a possibility to reconstruct some kind of 'molecular genealogic tree' of biomineralising matrices and of their genes, which would root early in the Precambrian, perhaps well before the proto-deuterostomian dichotomy. This is suggested by some current research in molecular phylogeny [8]. The amazing functional relationships between bone and mother of pearl [17] seem to concur.

### 4. Mechanical and chemical aspects

Another aspect of biomineralisation is that dealing with the sometimes astonishing mechanical performance of biominerals. Because their deposition is controlled by living cell activity and specific organic extracellular matrices, biominerals have specific structures and textures rigorously determined at all levels of the integrative scale. This results in peculiar physical and mechanical properties, of great interest to engineers: one can speak of genuine natural compound biominerals. A good example dealt with here is the extraordinary 'biological plywoods', more or less mineralised, produced by both arthropods and vertebrates [11], and eggshell [19] is also a good case in point. From another point of view, such performance calls for the attention of the chemist. To build up enamel or a mother of pearl, it is not necessary to use a 1100-°C oven or extreme pressures. Synthesis 'simply' occurs at ambient temperature and pressure in the mouth epithelium interacting with a dermal papilla, or even in a simple extra-pallial space. Hence, this is soft chemistry taking place in a rigorously controlled biological microenvironment. Would it ever be possible to 'mimic' such microreactors in order to perform, without pollution, the synthesis of new complex materials, as suggested here by Yves Bouligand [3]?

The minerals involved in biomineralisation are rather varied. If metallic cations (sodium, potassium, magnesium, etc.) are sometimes involved, calcium generally abounds. They are associated with various anionic radicals, most often carbonates or phosphates,

organiques diverses, selon les tissus. Un aperçu sur les apatites des tissus durs est ici proposé par Christian Rey et son groupe [5], tandis que Michel Goldberg et al. [12], d'une part, et Louise Zylberberg [24], d'autre part, font le point sur certains aspects récents des recherches, concernant respectivement les tissus dentaires et le tissu osseux. Ce dernier, propre aux Vertébrés, est remarquable de par son aptitude à être précisément résorbé et reconstruit, sous contrôle biologique, cette particularité globalement rare au niveau des métazoaires étant même paradoxalement exploitée par l'os dans son propre processus de croissance, pour des raisons topologiques [9,25]. Aussi est-il remarquablement intéressant de constater que le phénomène de résorption/re-dépôt du squelette calcique est une propriété partagée par l'os des Vertébrés et certains Crustacés [15], chez ces derniers dans le cadre d'une « logique de croissance squelettique » entièrement différente de celle des vertébrés, puisque dominée par le phénomène de la mue [22].

Sans les biominéralisations apatitiques des Vertébrés il n'y aurait, et pour cause, ni odontologie, ni arthrologie, ni ostéologie clinique, ni anatomie, histologie et physiologie squelettiques humaines ou comparatives, normales ou pathologiques, dans toutes leurs diversités. Si, en tant que vertébrés, nous ne formions donc pas toutes ces biominéralisations phosphocalciques (et plus rarement carbonatées : voir [19,20]), quelle simplification pour les programmes universitaires ! Mais surtout, et plus sérieusement, ainsi que le regretté Steven J. Gould nous invite à y réfléchir [13,18], quels cheminements étranges et absolument imprévisibles la vie terrestre aurait-elle pris !

Au-delà de l'immense diversité apparente des processus de biominéralisation et des tissus minéralisés qui en résultent dans les différents embranchements, existe-t-il une unité historique ultime de la biominéralisation, ou bien les processus correspondants sont-ils apparus de multiples fois et indépendamment dans des lignées déjà séparées ? Cette dernière interprétation est celle que suggère une lecture littérale de « l'explosion cambrienne », telle qu'elle est restituée par la paléontologie. Toutefois, la biologie moléculaire suggère de façon de plus en plus insistante une autre vision. En étudiant les matrices organiques associées aux biominéralisations (par exemple [12,15–17,19]) et, de plus en plus, les gènes correspondants, ne serait-il pas possible de reconstituer une sorte « d'arbre généalogique

but also sulphates, citrates, oxalates, urates... The specific characteristics of apatites allow them to become finely tuned to the distinct biological requirements of different tissues, such as enamel and bone [5]. The calcium carbonates can achieve varied mineral states: calcite or aragonite... Sometimes, one has to deal with more 'exotic' minerals (from the point of view of the vertebrate morphologist!) such as strontium sulphate among rhizopods, or silica among radiolarians, many poriferans and diatoms [6]. In all cases, in an aqueous medium, and in well-defined conditions of ionic concentrations, pH, oxidoreduction potentials of intra- and extracellular fluids, there is a shift from the dissolved to the solid-state condition. This change of phase is induced – or inhibited – by the local occurrence of other ions, but more specifically of complex and highly specific organic compounds, notably phospholipids, proteoglycans, collagens,... which provide a precise control of mineral deposition. This control implies precise and complex feedback loops, some aspects of which are just starting to be deciphered on some models (one will find here detailed examples regarding bivalves [16], crustaceans [15], the hen eggshell [19], and corals [1]).

We thank all our colleagues for having shared with us their ongoing researches and thoughts in this issue.

**Armand de Ricqlès**

*Unité « Adaptations et évolution des systèmes ostéomusculaires »,  
CNRS–Collège de France,  
université Paris 7–MNHN,  
2, place Jussieu, 75251 Paris cedex 05, France*

**Jacques Livage**

*Chimie de la matière condensée,  
université Paris-6, vo 4, place Jussieu,  
75252 Paris cedex 05, France*

commun » des matrices biominéralisantes s'enracinant bien avant la dichotomie entre proto- et deutérostomiens et remontant peut-être très précocement dans le Précambrien ? C'est ce que suggèrent, au moins en partie, diverses études de phylogénie moléculaire en cours (par exemple, [8]). Les troublantes relations fonctionnelles entre l'os et la nacre rapportées ici [17] semblent parler dans le même sens.

#### 4. Aspects mécaniques et chimiques

Évoquons un autre aspect des biominéralisations, celui des étonnantes qualités mécaniques de certains biominéraux. Du fait que leur dépôt est contrôlé par l'activité de cellules et la présence de matrices organiques, les biominéraux sont texturés et structurés de façon rigoureuse et spécifique, à toutes les échelles de l'intégration organique. Il en découle des propriétés physiques et mécaniques tout à fait particulières, qui intéressent les ingénieurs : on peut parler de véritables *biomatériaux composites naturels*. Un exemple en est donné ici par les extraordinaires « contreplaqués biologiques », plus ou moins minéralisés, produits aussi bien par les Arthropodes que par les Vertébrés [11] ; les performances de la coquille d'œuf d'oiseau [19] en sont un autre excellent exemple.

Mais, d'un autre point de vue, ces performances remarquables interpellent le chimiste. Pour construire un émail dentaire ou une nacre, point n'est besoin de four à 1100 °C ou de pressions extrêmes : cela se fait « simplement » entre 0 et 40 °C à la pression atmosphérique au niveau d'un épithélium buccal en interaction avec une papille dermique, ou même d'un simple espace extra-palléal. C'est donc de la *chimie douce*, mise en action dans un micro-environnement biologique, spécifiquement contrôlé de façon rigoureuse. Saura-t-on un jour « mimer » de tels « microréacteurs » pour la synthèse non polluante, à température ordinaire, de nouveaux matériaux complexes, comme le suggère ici Yves Bouligand [3] ?

Du côté des minéraux impliqués dans le jeu de construction des biominéraux, si l'on y retrouve souvent divers cations métalliques (sodium, potassium, magnésium...), le calcium en est toutefois le plus souvent représenté. Ils sont associés à des radicaux anioniques également variés, le plus souvent carbonates et phosphates, mais aussi sulfates, citrates, oxalates, urates... Les apatites biologiques, du fait de leurs

#### Références

- [1] D. Allemand, C. Ferrier-Pagès, P. Furla, F. Houlbrèque, S. Puverel, S. Reynaud, E. Tambutté, S. Tambutté, D. Zoccola, Biomineralization in reef-building corals: from molecular mechanisms to environmental control. C. R. Palevol 3 (6–7) (2004) ; doi: 10.1016/j.crpv.2004.07.011
- [2] A.L. Boskey, Biomineralization: an overview, Connect. Tissue Res. 44 (suppl. 1) (2003) 5–6.
- [3] Y. Bouligand, The renewal of ideas about biomineralisation, C. R. Palevol 3 (6–7) (2004) ; doi: 10.1016/j.crpv.2004.07.003.
- [4] J.G. Carter (Ed.), Skeletal Biomineralizations: Patterns, Process and Evolutionary Trends, 2 Vols, Van Nostrand-Reynolds, New York, 1990.
- [5] S. Cazalbou, D. Eichert, C. Drouet, C. Combes, C. Rey, Minéralisations biologiques à base de phosphate de calcium, C. R. Palevol 3 (6–7) (2004) ; doi: 10.1016/j.crpv.2004.07.003.
- [6] T. Coradin, P.-J. Lopez, C. Gautier, J. Livage, From biogenic to biominetic silica, C. R. Palevol 3 (6–7) (2004) ; doi: 10.1016/j.crpv.2004.07.002.
- [7] Y. Dauphin, C.T. Williams, Diagenetic trends of dental tissues, C. R. Palevol 3 (6–7) (2004) ; doi: 10.1016/j.crpv.2004.07.007.
- [8] S. Delgado, D. Casane, I. Bonnaud, M. Laurin, J.-Y. Sire, M. Girondot, Molecular evidence for Precambrian origin of amelogenin, the major protein of vertebrate enamel, Mol. Biol. Evol. 18 (12) (2001) 2146–2153.
- [9] H. Francillon-Vieillot, V. Buffrenil de, J. Castanet, J. Géraudie, F.-J. Meunier, J.-Y. Sire, A. de Ricqlès, Microstructure and mineralization of Vertebrate skeletal tissues, in: J.G. Carter (Ed.), Skeletal Biomineralizations: Patterns, Process and Evolutionary Trends, 1, 1990, Van Nostrand-Reynolds, New York, 1990, pp. 471–530.
- [10] H. Gee (Ed.), Rise of the Dragon, reading from Nature on the Chinese fossil record, University of Chicago Press, Chicago, 2001.
- [11] M.-M. Giraud-Guille, E. Belamie, G. Mosser, Organic and mineral networks in carapaces, bones and biomimetic materials, C. R. Palevol 3 (6–7) (2004) ; doi: 10.1016/j.crpv.2004.07.004.
- [12] M. Goldberg, D. Septier, K. Bourd, S. Menashi, Role of matrix proteins in signalling and in dentin and enamel mineralisation, C. R. Palevol 3 (6–7) (2004) ; doi: 10.1016/j.crpv.2004.07.005.
- [13] S.J. Gould, The Structure of Evolutionary Theory, Belknap (Harvard University Press), Cambridge, MA, USA, 2002.
- [14] A.H. Knoll, Vestiges d'un commencement ? Contraintes paléontologiques et géochimiques des débuts de l'évolution animale, Ann. Paléontol. 89 (4) (2003) 205–221.
- [15] G. Luquet, F. Marin, Biomineralisations in crustaceans: storage strategies, C. R. Palevol 3 (6–7) (2004) ; doi: 10.1016/j.crpv.2004.07.015.
- [16] F. Marin, G. Luquet, Molluscan shell proteins, C. R. Palevol 3 (6–7) (2004) ; doi: 10.1016/j.crpv.2004.07.009.
- [17] C. Milet, S. Berland, M. Lamghari, L. Mouries, C. Jolly, S. Borzeix, D. Doumenc, E. Lopez, Conservation of signal molecules involved in biomineralisation control in calcifying matrices of bone and shell, C. R. Palevol 3 (6–7) (2004) ; doi: 10.1016/j.crpv.2004.07.010.
- [18] D. Néraudeau (Ed.), Les chemins de l'Évolution : sur les pas de Steven Jay Gould, C. R. Palevol, 2 (6–7) 2003.

caractéristiques chimiques spécifiques [5] peuvent être finement adaptées aux contraintes propres à des tissus durs de fonctions biologiques différentes (émail et os, par exemple). Les carbonates de calcium peuvent revêtir des formes minérales diverses : calcite, aragonite, etc. ; on a parfois affaire à des minéraux plus « exotiques », au moins du point de vue du vertébriste, tels que le sulfate de strontium chez les Rhizopodes ou la silice chez les radiolaires, nombre de spongiaires ou les diatomées [6]. Dans tous les cas, en milieu aqueux et dans des conditions bien définies de concentration, de pH et d'oxydoréduction des milieux intra ou extracellulaires, il va y avoir passage de l'état dissous à l'état solide. Ce changement de phase est favorisé – ou inhibé – par la présence d'autres ions, mais plus spécifiquement de substances organiques, en particulier des phospholipides, des protéoglycanes, des collagènes, etc., qui opèrent un véritable contrôle biologique du dépôt minéral. Ce contrôle fait intervenir des boucles complexes et spécifiques de rétroactions dont on commence à cerner quelques aspects sur certains modèles. On trouvera ici des exemples détaillés à propos des Mollusques bivalves [16], des Crustacés [15], de la coquille d'œuf d'oiseau [19], des coraux [1].

Pour conclure, nous voudrions remercier tous les collègues qui ont accepté de participer au séminaire de mai 2003 au Collège de France, et de l'avoir complété par les contributions écrites rassemblées ici, nous faisant ainsi partager leur cheminement intellectuel au long de recherches en cours. On remarquera que, hormis un article que nous avons sollicité pour ce numéro, toutes les contributions proviennent de chercheurs actuellement actifs en France, souvent co-signées par des chercheurs étrangers. C'est là un signal encourageant concernant le niveau et l'intensité de la recherche dans ce domaine, à l'heure actuelle, dans notre pays.

**Armand de Ricqlès**

*Unité « Adaptations et évolution des systèmes  
ostéomusculaires »,  
CNRS–Collège de France,  
université Paris 7–MNHN,  
2, place Jussieu, 75251 Paris cedex 05, France*

**Jacques Livage**

*Chimie de la matière condensée,  
université Paris-6, vo 4, place Jussieu,  
75252 Paris cedex 05, France*

- [19] Y. Nys, J. Gautron, J.-M. Garcia-Ruiz, M.-T. Hincke, Avian eggshell mineralisation: biochemical and functional characterization of matrix proteins, C. R. Palevol 3 (6–7) (2004) ; doi: 10.1016/j.crpv.2004.08.002.
- [20] P. Payan, H. De Pontual, G. Bœuf, N. Mayer-Gostan, Endolymph chemistry and otolith growth in fish, C. R. Palevol 3 (6–7) (2004) ; doi: 10.1016/j.crpv.2004.07.013.
- [21] H.U. Pfretzschner, Fossilization of Haversian bone in aquatic environments, C. R. Palevol. 3 (6–7) (2004) ; doi: 10.1016/j.crpv.2004.07.006.
- [22] A. de Ricqlès, Y. François, Squelette, in: Encyclopaedia Universalis, Vol. 21, Paris, 1990, pp. 525–528
- [23] M.-H. Schweitzer, Molecular paleontology: some current advances and problems, Ann. Paléontol. 90 (2) (2004) 81–102.
- [24] L. Zylberberg, New data on bone matrix and its proteins, C. R. Palevol 3 (6–7) (2004) ; doi: 10.1016/j.crpv.2004.07.012.
- [25] L. Zylberberg, A. de Ricqlès, Minéralisation cellulaire et tissulaire, in: Encyclopaedia Universalis, Vol. 15, Paris, 1990, pp. 391–396.