Chapitre 4

Bois de cervidé

Ina Reiche[1], Céline Chadefaux[2]
1- Sorbonne Universités, Université Paris VI, LAMS UMR 8220 CNRS, Paris, France et Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin - Preußischer Kulturbesitz, Berlin, Allemagne
2- Chercheuse indépendante

4.1 Introduction et définition

Dans le domaine de l'archéologie, le bois de cervidé est un matériau d'une grande importance. Au même titre que les os et les dents, les bois de cervidé, sous forme bruts ou travaillés, font en effet partie des pièces les plus souvent retrouvées sur les terrains de fouilles préhistoriques.

Il faudrait différencier les bois correspondent aux excroissances osseuses annuelles de la corne constituée d'un cœur osseux entouré d'un sheat de kératine continuellement formée qui est gardé tout au long de la vie de l'animal. La famille des cervidés (*Cervidae*) présente généralement des bois et les espèces animales les plus représentées en archéologie sont le renne (*Rangifer tarandus*) et le cerf rouge (*Cervus elaphus*). Les bois de cervidés se recouvre de velours lors de leur croissance [1].

En tant que matériau biologique et objet façonné tels des projectiles, ils constituent donc des témoins privilégiés des modes de vie des populations passées.

L'objectif de ce chapitre est de présenter et de sensibiliser au potentiel informatif des bois de cervidé archéologiques au niveau morphologique mais aussi physico-chimique et en ce qui concerne leurs propriétés mécaniques. En effet, ces matières dures animales enregistrent comme les autres homologues dans leur aspect mais aussi dans leur structure et leur composition chimique des informations précieuses sur les conditions de vie des populations animales et humaines passées qu'il convient d'extraire et de conserver. Dans cette optique, nous commencerons par décrire la constitution chimique et structurale des bois de cervidé, puis nous nous intéresserons plus particulièrement aux spécificités mécaniques des bois de cervidé, aux informations qu'ils peuvent contenir et dans une moindre mesure aux processus d'altération physico-chimique qui ont pu les modifier au cours du temps qui sont détaillées davantage dans la partie II de cet ouvrage. Nous concluons ce chapitre par la présen-

tation de deux exemples d'étude illustrant le potentiel informatif des bois de cervidé archéologiques. Nous montrerons notamment qu'il s'avère nécessaire de caractériser finement les caractéristiques de ces matériaux biologiques nano-composites avec des propriétés mécaniques exceptionnelles afin d'exploiter au mieux leur potentiel informatif.

4.2 Description de la morphologie, structure et composition chimique des bois de cervidé

4.2.1 Morphologie

La forme des bois dépend du patrimoine génétique de l'individu mais il existe des éléments constitutifs qui se retrouvent chez tous les cervidés comme les épois, les empaumures, les merrains, les andouillers médians et de massacre (Figure 1)

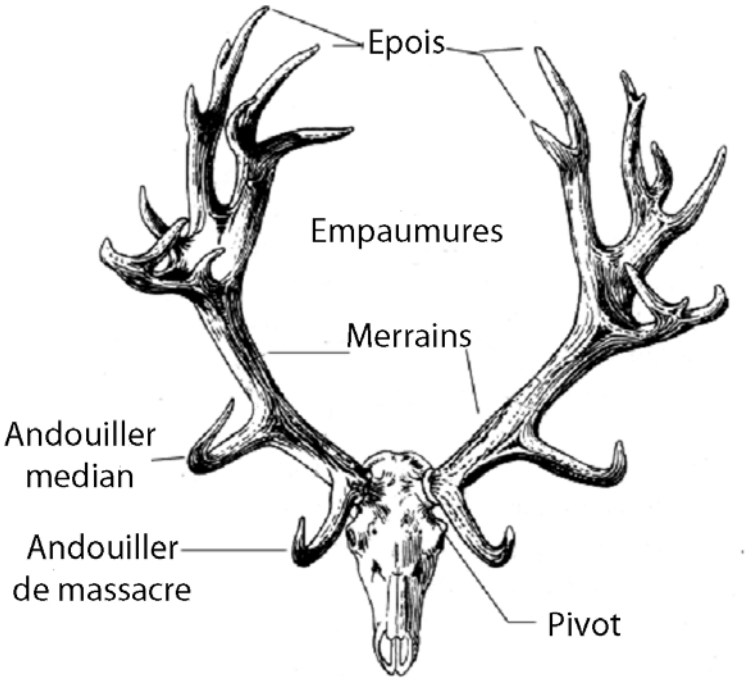


Figure 1 – Ramure d'un cerf rouge (*Cervus elaphus*) (adapté de [1]).

4.2.2 Formation des bois de cervidé

Ces os présentent l'originalité d'être les seuls os de mammifères ayant la capacité de se régénérer annuellement et c'est la raison pour laquelle ils sont considérés comme un modèle d'étude de la croissance osseuse. La croissance des bois débute au printemps et leur chute intervient en automne. A titre indicatif, cette croissance entraîne la formation d'environ 14 kg de bois en 6 mois [2]. La croissance du tissu osseux est

un phénomène important et complexe [3] qui ne sera pas détaillé davantage dans ce chapitre.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous attacher à décrire les propriétés mécaniques, la composition chimique et la structure des os et des bois de cervidés en montrant que, même si ces deux matériaux osseux sont semblables en de nombreux points, il existe des différences qui demeurent à expliquer.

4.2.3 Composition chimique

Le bois de cervidé est moins minéralisé que l'os avec environ 60 % de minéral par rapport à environ 67 % d'un fémur de bovidé. La fraction organique est donc plus importante ce qui entraîne une plus forte résistance à la fracture. Elle est constituée d'une protéine fibreuse, le collagène de type I, analogue à celle de l'os. La phase minérale consiste en un phosphate de calcium, l'hydroxyapatite de formule simplifiée $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, notée usuellement HAP. En réalité, il s'agit d'une apatite non-stœchiométrique avec des impuretés incorporées au sein de la structure (4 à 6 % de carbonate, 0,9% de sodium et 0,5 % de magnésium [4]). Le rapport Ca/P dans les bois est environ 1,76 qui est supérieure à celle d'une apatite pure ayant un rapport Ca/P de 1,67. Les proportions relatives de ces phases dans l'os et le bois de cervidé sont reportées dans le tableau 2. On peut remarquer que le bois de cervidé est moins minéralisé que l'os ce qui peut en partie justifier les propriétés mécaniques que nous avons évoquées au paragraphe précédent. Notons également la présence d'eau et d'autres constituants tels que des lipides, des polysaccharides ainsi que des protéines non collagéniques comme l'ostéocalcine. Les propriétés de ces constituants ne seront pas exposées ici car ils sont largement minoritaires (la phase organique de l'os est composée à 90 % par le collagène).

Tableau 1 – Propriétés comparées des phases organique et minérale des os et bois de cervidé (os compact).

Propriétés	*Os compact (fémur)*	*Bois de Cervidé (os compact)*
Phase minérale (% en masse)	65	55
Rapport Ca/P	1,65	1,76
Phase organique (% en masse)	25	35
Eau (% en masse)	10	10
Porosité (%)	5-30	-
Densité ($g.cm^{-3}$)	2,06	1,72

4.2.4 Structure à l'échelle moléculaire

La molécule de collagène se définit par un enchaînement d'acides aminés, dont la séquence est généralement notée (Gly-X-Y)n où Gly représente la glycine et X et Y d'autres acides aminés. Dans le collagène de type I, cette séquence est composée principalement par un enchaînement glycine, proline et hydroxyproline. Le type de collagène est précisé car il existe plus d'une vingtaine de formes de collagène, le plus abondant étant celui de type I.

Concernant la phase minérale, constituée principalement d'hydroxylapatite, elle cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace. Notons que cette phase minérale est impure. En effet, 4 à 6 % des ions phosphate sont substitués par des ions carbonate. Deux types de positions peuvent être occupés par les ions CO_3^{2-} : s'ils sont substitués dans la maille apatitique à la place des ions PO_4^{3-}, ils sont alors appelés « ions CO_3^{2-} de type B » ; ils peuvent être également localisés le long de l'axe c (axe hélicoïdal) où se situent généralement les anions monovalents OH^-, ils sont alors appelés « ions de type A » [5]. Les cristaux d'HAP se présentent sous la forme de plaquettes à bords irréguliers dont les dimensions demeurent sujettes à controverses en fonction de la technique d'analyse utilisée. Les analyses menées par microscopie électronique à transmission proposent des valeurs comprises entre 6 et 9 nm d'épaisseur, 20 à 60 nm de largeur et 30 à 120 nm en longueur [6], [7], [8]). Par microscopie à force atomique (AFM), les longueurs semblent plus élevée (30 à 200 nm [9]) et par diffusions de rayons X aux petits angles, les épaisseurs semblent quant à elles plus faibles (inférieures à 4 nm [10]).

4.2.5 Structure hiérarchique

a) *Échelle macroscopique*

La structure macroscopique avec les différentes parties du bois de cervidé est illustrée en figure 1. Elle est constituée de différents éléments : du pivot, de l'andouiller, des merrains, empaumures et épois.

b) Échelle microscopique

L'analyse microscopique d'une coupe transverse de bois de cervidé révèle une architecture complexe. Quatre zones histologiques sont répertoriées. Si on part de la périphérie du bois et que l'on se dirige vers le centre, on rencontre une première zone située juste sous le velours, puis une seconde zone, nommée « ostéonique » ou zone corticale compacte, constituée comme son nom l'indique d'os cortical compact, une troisième zone dite de transition et enfin une quatrième zone composée d'os spongieux [1].

Soulignons qu'une étude récente menée par Paral *et al.* (2008) [11]semble indiquer qu'il est possible de distinguer dans certains cas le bois de cervidé de l'os par une étude morphologique des ostéons. Les ostéons appartenant au bois de cervidé sembleraient plus petits que ceux de l'os et le nombre de lamelles les constituant serait également plus faible. Il s'agit essentiellement d'ostéons primaires [10]contrairement à l'os présentant essentiellement des ostéons secondaires du au remodelage continuel de l'os.

c) Échelle nanométrique : les fibres de collagène minéralisées

La molécule de collagène est structurée sous la forme d'une triple hélice (2 brins constitués de protocollagène de type a1(I) et un brin constitué de protocollagène a2(I)). Plusieurs d'entre elles s'assemblent pour former des microfibrilles de 300 nm de long [12], [13]) qui elles-mêmes s'organisent sous forme de fibrilles (Figure 2) d'un diamètre compris entre 30 et 80 nm [14]. Des régions lacunaires apparaissent alors dans les fibrilles et c'est dans ces régions que grandissent et s'organisent les cristaux d'HAP. Cette interaction entre le minéral et la fibre de collagène implique donc une croissance des cristaux le long de l'axe c qui se traduit par une structure dans laquelle les cristaux sont parallèles les uns aux autres. Une longueur caractéristique de 67 nm apparaît. Elle correspond à la taille de la lacune laissée entre les fibrilles et dans laquelle se développent les cristaux de façon périodique. Notons que d'après Ge *et al.* (2007) [15], parallèlement à ce processus de minéralisation qui se déroule dans les fibres de collagène, certains cristaux se déposent également en surface de ces fibres (Figure 2). Des observations réalisées en MET et AFM sur des sections ultrafines d'un squelette de poisson (zebrafish bone) servant de modèle pour les vertébrés ont en effet révélé un dépôt de cristaux d'HAP en surface des fibres de collagène [15]. Nous nous placerons par la suite dans ce modèle.

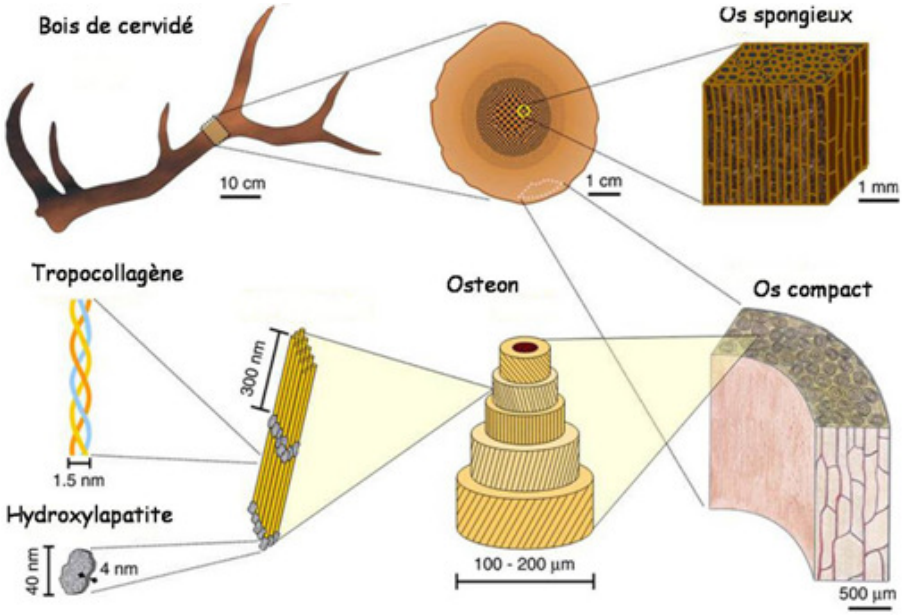


FIGURE 2 – Schéma de la structure hiérarchique du bois de cervidé, adapté de Chen *et al.* [2, 16].

4.3 Propriétés mécaniques

Dans l'ouvrage *Bones* [17], l'auteur rapporte les propos de Rik Huiskes "If bone is the answer, when what is the question ?". Pour lui, cette question est liée aux propriétés que l'on attend des os et qui sont directement reliées à leurs fonctions. Ainsi, les

propriétés mécaniques apparaissent comme primordiales puisque nous souhaitons que les os résistent aux chocs, supportent notre activité physique, mais aussi qu'ils soient suffisamment durs pour servir de charpente à notre organisme et protéger nos organes internes. Le tableau 1 résume ces propriétés mécaniques et établit une comparaison entre l'os et le bois de cervidé. On constate que ce dernier est plus souple et résiste mieux à la fracture que les os. Soulignons que dans le domaine de l'archéologie, ces propriétés sont très importantes puisqu'elles peuvent, par exemple, justifier le travail préférentiel de tel ou tel matériau osseux pour façonner des objets.

Puisque comme le sous-entend Rik Huiskes, la structure et la composition chimique des matériaux osseux sont liées à leurs propriétés mécaniques, intéressons-nous donc désormais à leurs caractéristiques.

Tableau 2 – Comparaison des propriétés mécaniques de l'os et du bois de cervidé (d'après [2] et [17]).

Propriétés	Os compact (fémur)	Bois de Cervidé (partie compacte)
Résistance à la flexion (MPa) (Longitudinale)	247	179
Résistance à la traction (MPa) (Longitudinale)	144	115,4 ± 16,6
Résistance à la compression (MPa) (Longitudinale)	272	125,6 ± 11,3
Résistance à la fracture ($J.m^{-2}$)	2800	6190
Module élastique (Gpa) (Longitudinale)	13,5	7,4

4.4 Relation structure, propriétés mécaniques et fonction : implication pour le travail du bois de renne

Les caractéristiques mécaniques du bois de cervidé font que ce matériel a été utilisé dès le Paléolithique par l'homme pour le façonnage d'objets ou d'outils. Pour plus d'informations le lecteur peut se référer au chapitre I-6 de ce volume.

Pour de grands objets, la matière dure animale est facilement reconnaissable due à la morphologie particulière de celle-ci. Pour les objets de petites dimensions, c'est plus délicat. Ainsi, on utilise les caractéristiques structurales ou morphologiques généralement mieux conservées que la composition chimique en contexte archéologique afin d'identifier la matière dure animale.

Deux exemples sont présentés par la suite pour illustrer le potentiel informatif des méthodes afin d'identifier précisément la matière dure animale exploitée par l'homme au Paléolithique.

4.4.1 Exemple du travail du bois de renne pour fabriquer des perles gravettiennes du site des Peyrugues, Lot, France

Trois sites paléolithiques clé français ont livré un nombre important d'éléments de parure dont une partie correspond à des perles rectangulaires assez standardisées, datées du Gravettien final (-22 000 B.P.). Il s'agit du niveau 2 de l'abri Pataud (Les Eyzies-de-Tayac, Dordogne), des sites du Blot et des Peyrugues. Ces pièces étant de très petites dimensions (6 à 15 mm de longueur) et fortement polies, certaines incertitudes demeuraient quant à la matière première employée pour leur réalisation : os, bois de renne ou ivoire de mammouth ?

Afin de déterminer la nature des matières dures d'origine animale utilisées, des méthodes d'examen non-invasives ont été employées sur des perles, sur des matériaux actuels et paléolithiques provenant de niveaux archéologiques équivalents. Ces informations permettent de préciser la relation entre matière première choisie et utilisation.

La micro-tomographie X, méthode non-invasive, a été employée pour analyser les perles du site des Peyrugues. Les caractéristiques morphologiques déterminées indiquent qu'il s'agit très vraisemblablement de perles à base de bois de renne compte tenu du fait que la structure interne montre principalement des ostéons primaires, caractéristiques du bois de cervidé [10, 18].

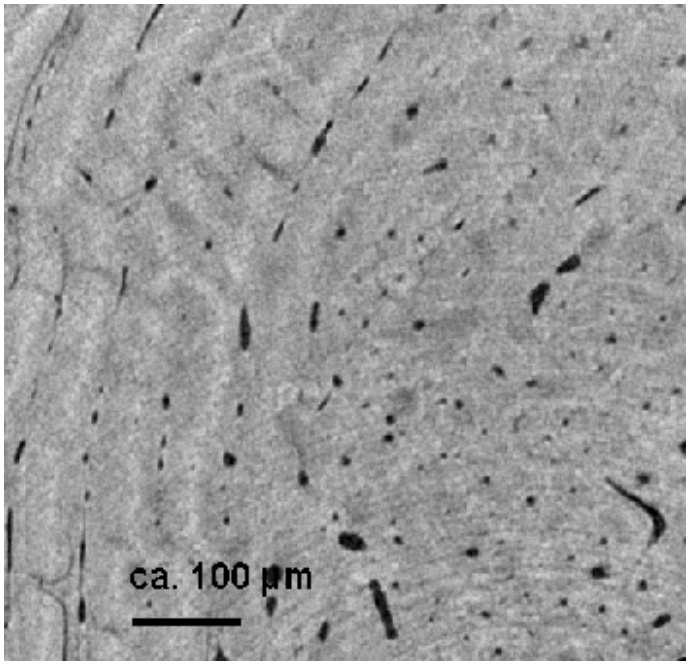


Figure 3 – Section virtuelle d'une perle du site des Peyrugues montrant sa microstructure interne caractéristique du bois de renne.

4.4.2 Découverte de traces de bois de renne mélangées à des pigments de Lascaux

Plus que cent micro-échantillons prélevés dans différentes grottes ornées ont été étudiés afin de mieux connaître le savoir-faire technique des peintres paléolithiques. Des « pots de peintures » caractéristiques ont pu être identifiés mettant en évidence des préparations spécifiques et des techniques d'application de la peinture [19]. Au delà des pigments, les pots de peintures contenaient des additifs. Des phases base de Ca et de P ont souvent été retrouvées. Leur détection combinée a suggéré la présence d'hydroxyapaptite qui pourrait provenir soit de l'os ou du bois de renne broyé. L'utilisation d'outil en os a également été proposée comme technique d'application des peintures. L'analyse par MET-EDX des prélèvements de la peinture a permis de caractériser les phases cristallines présentes, leurs formes et dimensions à nano-échelle. Mélangés à des oxydes de fer et de manganèse nanocristallisés, des baguettes d'apatite d'une épaisseur de 7 nm et d'une longueur de 80 nm ont été identifiées. Ces baguettes sont très similaires à des nanocristaux observés dans du bois de renne paléolithique. Il pourrait dont bien s'agir de traces de bois de renne mélangées aux pigments. L'origine de ces traces doit rester en suspens mais leur présence pourrait servir en tant que marqueur chronologique de réalisation de certaines figures dans la grotte. Par ailleurs le fait de trouver des traces de bois de renne est tout à fait cohérent avec le contexte archéologique dans la grotte qui indique que le bois de renne y ait été travaillé.

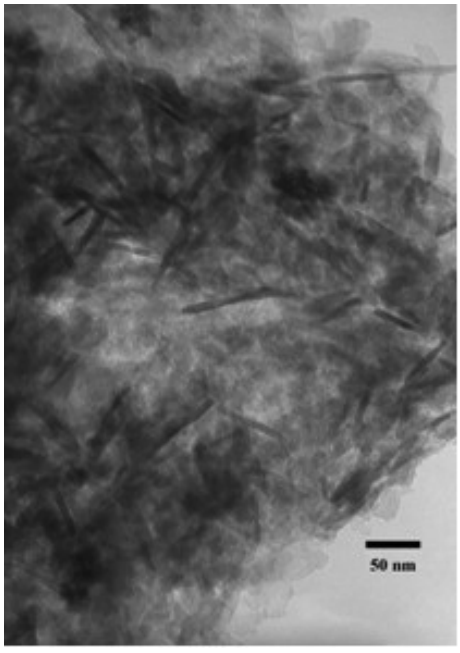


Figure 4 – Micrographie électronique d'un échantillon GLAS 62 d'un prélèvement de Lascaux présentant un additif à base de Ca et de P montrant la morphologie caractéristique des nanocristaux observés dans du bois de renne [20].

De nombreuses autres recherches sont en cours afin d'exploiter les connaissances sur ce matériau, son organisation hiérarchique, ses propriétés mécaniques et l'utilisation de ces caractéristiques pour des fins archéologiques

Bibliographie

[1] M.-H. Crigel, , M. Balligand, E. Heinen, Les bois de cerfs : revue de littérature scientifique. Annales de Médecine Vétérinaire. 145, 25-38, 2001.

[1] P.-Y. Chen, A.G. Stokes, J. McKittrick, Comparison of the structure and mechanical properties of bovine femur bone and antlers of the North American elk (Cervus elaphus canadensis). Acta Biomaterialia. 5(2), 693-706, 2009.

[3] V. Toppets, V. Pastoret, V. De Behr, N. Antoine, C. Dessy, A. Gabriel, Morphologie, croissance et remaniement du tissu osseux. Annales de Médecine Vétérinaire. 148, 1-13, 2004.

[4] M.J. Olszta, X. Cheng, S. S. Jee, R. Kumar, Y. Y. Kim, M. J. Kaufman, E. P. Douglas, L. B. Gower, Bone structure and formation : A new perspective. Materials Science and Engineering. R58, 77-116, 2007.

[5] H. El Feki, I. Khattech, M. Jemal, C. Rey, Décomposition thermique d'hydroxyapatites carbonatées sodées. Thermochimica Acta. 237, 99-110, 1994.

[6] V. Benezra Rosen, L.W. Hobbs, M. Spector, The ultrastructure of anorganic bovine bone and selected synthetic hydroxyapatites used as bone graft substitute materials. Biomaterials. 23, 921-928, 2002.

[7] F.-Z. Cui, Y. Li, J. Ge, Self-assembly of mineralized collagen composites. Material Science and Engineering. R57, 1-27, 2007.

[8] W. J. Landis, K. J. Hodgens, J. Arena, M. J. Song, B. F. McEwen, Structural relations between collagen and mineral in bone as determined by high voltage electron licroscopic tomography. Microscopy Research and Technique. 33, 192-202, 1996.

[9] T. Hassenkam, G. Fantner, J.A. Cutroni, J. C. Weaver, D.E. Morse, P.K. Hansma, High-resolution AFM imaging of intact and fractured trabecular bone. Bone. 35, 4-10, 2004.

[10] S. Krauß, W. Wagermaier, J. A. Estevez, J. D. Currey, P. Fratzl, Tubular frameworks guiding orderly bone formation in the antler of the red deer (Cervus elaphus). Journal of Structural Biology. 175, 457-464, 2011.

[11] V. Paral, K. Witter, Z. Tonar, Microscopic Examination of ground sections-A simple method for distinguishing between bone and antler ? International Journal of Osteoarchaeology. 17(6), 627-634, 2008.

[12] A. Veis, Mineralization in Organic Matrix Frameworks. Reviews in mineralogy and geochemistry. 54, 249-289, 2003.

[13] J. Riesle, A. P. Hollander, R. Langer, L. E. Freed, G. Vunjak-Novakovic, Collagen in Tissue-Engineered Cartilage : Types, Structure, and Crosslinks. Journal of Cellular Biochemistry. 71, 313-327, 1998.

[14] M.E. Ruppel, L.M. Miller, D.B. Burr, The effect of the microscopic and nanoscale structure on bone fragility. Osteoporose International. 19(9), 1251-1265, 2008.

[15] J. Ge, F. Z. Cui, X. Wang, Y. Wang, New evidence of surface mineralization of collagen fibrils in wild type zebrafish skeleton by AFM and TEM. Materials Science and Engineering. (C27), 46-50, 2007

[16] P.-Y. Chen, A.Y.M. Lin, Y.-S. Lin, Y. Seki, A.G. Stokes, J. Peyras, E.A. Olevsky, M.A. Meyers, J. McKittrick, Structure and mechanical properties of selected biological materials. Journal of the Mechanical Behavior of biomedical materials. 1(3), 208-226, 2008.

[17] J.D. Currey, Bones - Structure and Mechanics, ed. P.U. Press 2002, Princeton.

[18] I. Reiche, K. Müller, J. Rodière, M. Allard, A. Staude, H. Riesemeier, L. Chiotti, R. Nespoulet, C. Vercoutère, C. Schwab, J.-J. Cleyet-Merle, Ivoire de mammouth, os ou bois de cervidé ? Les perles rectangulmaires des sites français du Gravettien final (Abri Pataud, Le Blot, Les Peyrugues). Paléo. en préparation.

[19] E. Chalmin, M. Menu, C. Vignaud, Analysis of rock art painting and the technology of Palaeolithic painters. Measurement Science and Technolology. 14, 1590-1597, 2003.

[20] C. Chadefaux, C. Vignaud, M. Menu, I. Reiche, Multianalytical study of Palaeolithic reindeer antler. Discovery of antler traces in Lascaux pigments by TEM. Archaeometry. 50 (3), 516–534, 2008.