Chapitre 5

Ivoire

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

5.1 Introduction et définition de l'ivoire

L'ivoire est un terme générique pour les grandes dents ou défenses de l'hippopotame (*Hippopotamus amphibius*, canines et incisives inférieures), du cachalot (*Physeter macrocephalus*), de l'orque (*Orcinus orca*), du narval (*Monodon monoceros*, incisives supérieures), du morse (*Odobaenus rosmarus*, toutes les dents), de l'éléphant (*Loxodonta africana* et *L. cyclotis*, *Elephas maximus*), du mammouth (*Mammuthus sp.*), du phacochère (*Phacochoerus africanus*, canines) et du sanglier (*Sus scrofa*) [1]. Les dents ont des structures adaptées principalement à la mastication alimentaire alors que les défenses sont prédestinées au combat, au forage ou encore à l'approvisionnement en sels minéraux dans le sol ou sur les parois. Les défenses d'éléphant et de mammouth seront particulièrement décrites dans ce chapitre. Comme ces défenses croisent tout au long de la vie de l'animal, elles peuvent mesurer jusqu'à 3 m et peser jusqu'à 100 kg. Elles se composent d'une partie extérieure, le cément qui peut être recouverte d'une couche d'émail, d'une partie interne, la dentine et d'un canal central, la pulpe. L'ivoire correspond à la partie dentinaire. C'est à la fois un matériau résistant et élastique et il est donc idéal pour la confection d'objets usuels et artistiques. De plus, il renferme en tant que matériau biologique de nombreuses informations sur les modes de vie anciens.

5.2 Description du matériau biologique

5.2.1 Formation continue de l'ivoire (ondontogénèse)

L'ivoire est formé tout au long de la vie de l'animal avec des vitesses de croissance et des processus de biominéralisation différents suivant les espèces, les sexes et les saisons. Sur des sections transverses des dents ou des défenses on observe les lignes de croissance. Ces lignes concentriques sont circulaires chez l'éléphant, le mammouth, l'orque et le cachalot. Elles sont ovales à triangulaires chez l'hippopotame, carrées

chez le phacochère et irrégulières à tendance circulaire chez le narval [1]. L'étude des lignes de croissance laissées par la formation de l'ivoire renseigne donc sur l'espèce et même sur l'âge de l'animal [1, 2]. Lors de la formation de l'ivoire d'éléphant et de mammouth, les cellules odontoblastes se déplacent du cément vers la pulpe en laissant derrière elles un réseau vide, les tubules de diamètre moyen de 2 μm. Lors de leur course centripète du cément vers la pulpe, les odontoblastes sécrètent le collagène de type I qui forme la trame organique du matériau biologique. L'ivoire possède comme la dent, l'os et le bois de cervidé une structure hiérarchisée pour permettre au matériau de remplir pleinement sa fonction.

5.2.2 L'ivoire un matériau nano-composite

L'ivoire est composé d'une partie organique à 20 % massique, principalement du collagène de type I et d'une partie minérale à 70 % massique, d'hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) avec Ca : Mg : P = 1,3 : 0,4 : 1,0 riche en Mg [3]. Les 10 % restant sont de l'eau.

5.2.2.1 La phase minérale : composition chimique et structure cristalline

Les apatites biologiques présentes dans les os et les dents sont sous la forme d'apatites carbonatées déficientes en calcium (Ca), les carbonates (CO_3^{2-}) occupant les sites des phosphates (PO_4^{3-}) (substitution de type B) ou les sites hydroxydes (OH) (substitution de type A) [4]. Il est très probable qu'il en soit de même pour l'ivoire, on peut proposer la formule suivante pour l'ivoire :$Ca_{9-m}Mg_m(PO_4)_{5-n}(CO_3)_n(HPO_4)(OH)_{1-p}(CO_3)_p$, postulant que Mg occupe les sites du Ca. Suivant les espèces, la cristallinité et la composition chimique et isotopique de l'ivoire varient légèrement. Ces variations sont également observables au sein même du matériau, du cément à la pulpe [5].

La composition chimique de l'ivoire a été établie par Raubenheimer *et al.* (1998) pour 64 éléphants d'Afrique [6]. Les éléments majeurs sont le Ca (59 % massique), le phosphore (P) (35 % massique), le magnésium (Mg) (4 % massique) et le fluor (F) (0,02 % massique). Les éléments traces sont le fer (Fe), le zinc (Zn), le strontium (Sr), le brome (Br), l'argent (Ag), le plomb (Pb) ou le manganèse (Mn). L'analyse des éléments traces permet de créer des groupes de provenance des ivoires et d'établir des corrélations entre les variations de leurs concentrations au sein de la défense avec les variations climatiques dues aux changements de saisons [7]. Des analyses plus récentes par analyse de faisceau d'ions sur des ivoires modernes d'éléphant, d'hippopotame, de morse et de narval [5] ont permis de déterminer des compostions chimiques en accord avec celle établie par Raubenheimer *et al.* (1998). De plus, ces mêmes analyses ont montré que les rapports CaO/MgO sont caractéristiques de la composition des différents ivoires allant de 8 pour l'ivoire d'éléphant moderne, 12 pour celui de l'hippopotame, 16 pour le morse à 19 pour celui du narval. La quantité de Mg importante dans l'ivoire d'éléphant est deux fois plus élevée que celle observée dans les dents humaines et les os [7] (*cf.* paragraphe 5.2 de ce chapitre).

Par ailleurs, le Mg semble jouer un rôle important dans les processus de biominéralisation [8, 9]. Il est par exemple un élément clé pour la stabilisation des carbonates

amorphes, précurseur de la formation des cristaux d'apatite présents dans les matériaux osseux.

5.2.2.2 La phase organique : composition chimique

Le collagène de l'ivoire contient majoritairement les acides aminés suivants : la glycine (30,8 %), la proline (12,2 %), l'alanine (10 %) et l'hydroxyproline (9,9 %). Des études Raman et IR-TF ont également permis de caractériser le collagène de type I par les bandes des groupements amide, CH_2, NH dans les protéines, CC dans les anneaux aromatiques et C=O etc. [10].

5.2.3 Organisation hiérarchisée de la macro- à la nano-échelle

5.2.3.1 A l'échelle macroscopique

A l'échelle macroscopique, l'ivoire d'éléphant et de mammouth se différencient de ceux des autres espèces par la présence du motif de Schreger ou d'échiquier (Figure 1). Le motif de Schreger est un arrangement en quinconce de parallélépipèdes clairs et sombres donnant l'illusion optique d'un croisement de courbes radiales [11, 12, 13]. Le croisement des ces courbes forment les angles de Schreger dont leur valeurs diffèrent suivant les espèces des proboscidiens. La mesure de ces angles et de la courbature des lignes a permis de différencier l'ivoire de mammouth de celui de l'éléphant et celui de l'éléphant d'Afrique de celui d'Asie [14, 15, 16].

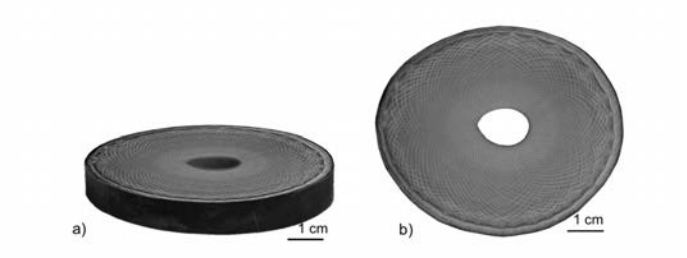


FIGURE 1 – Section transverse polie a) vue de coté et b) de face d'une défense d'éléphant où apparaissent les motifs de Schreger.

5.2.3.2 A l'échelle microscopique

A l'échelle microscopique, l'ivoire est composé d'un réseau de tubules vides autour du quel s'arrange la matrice organique de collagène et les cristaux d'hydroxyapatite. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire l'organisation et l'orientation des tubules au sein de la dentine afin d'expliquer le motif de Schreger observé au niveau macroscopique. Selon Raubenheimer *et al.* (1998) [13], le motif de Schreger est le résultat de l'allure sinusoïdale et centripète des tubules ainsi que de leur densité. Tout au long du parcours, les tubules peuvent fusionner, ou encore s'arrêter si les cellules meurent afin de réguler la pression présente au sein du matériau. La densité des tubules varie au sein du matériau, laissant place à des zones sombres (densité importante) et claires (densité faible) donnant lieu au motif de Schreger. Cependant, Locke (2008) a suggéré que les tubules ne suivent pas une trajectoire sinusoïdale mais droite

et les courbes sinusoïdales observées par microscopie optique ne sont dues qu'à la superposition de lignes droites selon une l'architecture hélicoïdale [17]. Récemment, Virag (2012) a proposé un modèle 3D de l'organisation des tubules introduisant un modèle de déphasage progressif qui suppose une ondulation sinusoïdale des tubules en profil radial avec des différences de phases aboutissant au motif de Schreger [18] (Figure 2. a).

Un autre modèle structural a été proposé en se basant sur les observations de l'arrangement du collagène dans l'os. Les chaînes de collagène s'arrangent en triple hélice formant le tropocollagène. Cinq molécules de tropocollagène arrangées parallèlement selon un échelonnage longitudinal de manière concentrique laissent place à des zones de vide (60 %) et de recouvrement (40 %) formant ensuite les fibrilles d'une longueur de 300 nm et les fibres de collagène d'un diamètre de 200 nm [19, 20]. L'arrangement des fibres de collagène est différent suivant les tissus. Les os à structure lamellaire suivent le modèle *rotated-plywood* décrit par Weiner and Traub (1992) [21] et Wagermaier *et al.* (2006) [22]. Su et Cui (1999) reprennent le modèle *rotated-plywood* pour expliquer l'arrangement observé dans l'ivoire d'éléphant [23]. Ce modèle consiste en une rotation progressive de fibres de collagène le long d'un même axe, leur inférant une orientation particulière à chacune. Su et Cui (1999) expliquent la formation du motif de Schreger par ce modèle (Figure 2. b). Cependant, aucun modèle n'explique l'ensemble des faciès observés.

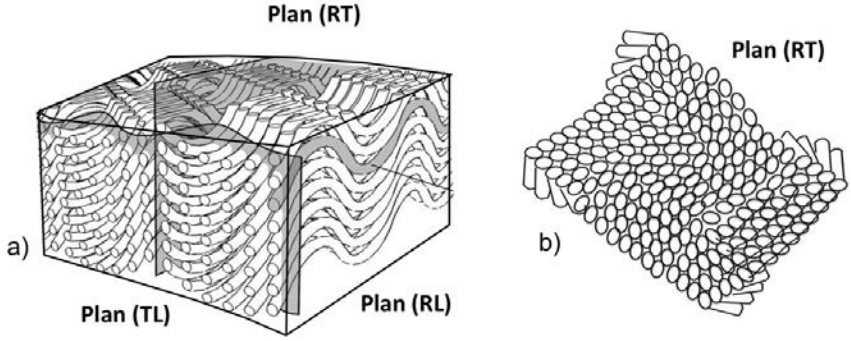


Figure 2 – Modèles de structure de l'ivoire proposés par Virag (2012) [19] pour l'organisation des tubules (a) et par Su et Cui (1999) pour les fibrilles de collagène (b) [24].

5.2.3.3 A l'échelle nanoscopique

A l'échelle nanoscopique, le collagène se minéralise principalement grâce à des protéines non collagéniques, bien qu'il ait récemment été montré que le collagène de par son organisation hiérarchique suffit à lui seul à la nucléation et la croissance des apatites dans les tissus osseux [24]. La nucléation et la croissance des apatites à tout d'abord lieu dans les zones de vide puis dans les zones de recouvrement des fibrilles. Les cristaux passent d'une forme en aiguille à une forme en plaquette au cours de la croissance, leur axe principal c(002) est aligné avec les fibres de collagène [25].

Pour l'ivoire d'éléphant, Su et Cui (1999) ont mesuré des tailles de cristaux de 30 x 4,5-5,5 nm^2 contre 100 x 4 nm^2 pour l'os [24] et 30 x 2-3 nm^2 pour les cristaux de la dentine intertubulaire humaine [25]. Jantou-Morris *et al.* (2010) ont proposé un modèle pour l'ivoire en quinconce ¼ de molécules de collagène minéralisées analogue à celui proposé pour les fibrilles de collagène minéralisées dans l'os (Figure 3. c) [26]. La relation spécifique entre les fibrilles de collagène et les particules d'apatite est la clé pour conférer au matériau des propriétés mécaniques exceptionnelles.

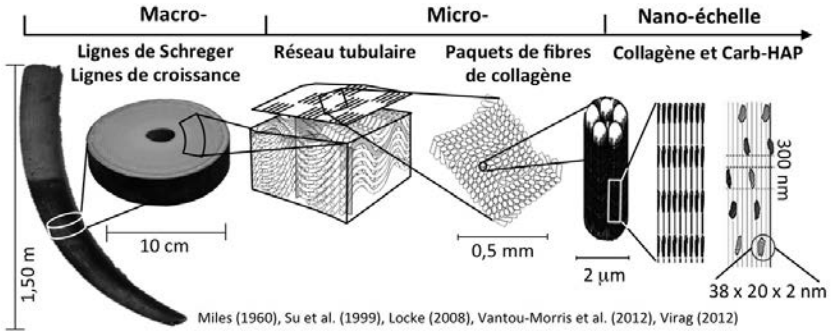


Figure 3 – Schéma inspiré de la littérature illustrant l'organisation hiérarchisée de la macro- à la nano-échelle de l'ivoire d'éléphant.

5.2.4 Propriétés mécaniques

L'étude des propriétés mécaniques telles que la dureté (résistance à la pénétration d'un corps dur en GPa) et la raideur (résistance à la déformation plastique avec le module de Young en GPa) permettent de comprendre et de prévoir les modifications subies par un matériau tout au long de sa vie. Les matériaux nano-composites tels que les matières dures d'origine animale (os, dent, ivoire) sont à la fois rigides, grâce à leur partie minérale, et élastiques, grâce à leur partie organique [27]. Les dents sont plus couramment caractérisées par leur dureté et les os et bois de cervidés par leur rigidité. Le module de Young de l'os à structure lamellaire est en moyenne de 20 GPa, celui du bois de cervidé de 7,4 GPa [28], celui de la dentine humaine de 20-25 GPa [29] et celui de l'ivoire n'a pas été mesuré à notre connaissance. La dureté moyenne de la dentine humaine est de 0,25-0,80 GPa [29], celle de l'ivoire d'hippopotame 0,3 GPa [28], et celle de l'ivoire d'éléphant 0,35 GPa [30].

5.2.4.1 Une structure particulière pour répondre à des propriétés mécaniques spécifiques

La dureté et la rigidité de la dentine sont, entre autres, régies par la taille des cristaux d'hydroxyapatite et l'orientation des fibres de collagène. Des petits cristaux infèrent à la dentine une grande dureté et une grande rigidité [31]. Le long des fibres de collagène, la dentine est moins résistante et les fissures se font donc préférentiellement le long des fibres [32, 33]. Finalement, l'orientation et la densité des tubules joue également un rôle sur les propriétés mécaniques de la dentine [34].

5.2.4.2 Une structure particulière pour contrer la propagation des fissures

Le type de déformation ainsi que sa répartition au sein du matériau sont également corrélés à la structure du matériau. La présence d'une couche plus molle entre l'émail ou le cément et la dentine [35], l'augmentation de la dureté et de la rigidité du cément à la pulpe [31] ainsi que la structure *rotated-plywood* [36] permettent de bloquer la propagation des fissures dans le matériau.

5.3 Potentiel informatif en archéologie et en histoire de l'art et analyse de l'ivoire

5.3.1 Historique de son utilisation

L'ivoire est un matériau largement utilisé tout au long de la préhistoire et de l'histoire. Il est un témoin des sociétés passées, des modes de vies, des climats, des milieux et des circuits d'échanges [37-42]. Quelques exemples non exhaustifs du travail de l'ivoire de la préhistoire à nos jours sont cités et reportés Figure 4 afin d'illustrer son utilisation au cours du temps. L'ivoire de mammouth puis celui d'éléphant est utilisé dès le Paléolithique Moyen pour façonner des outils et surtout des parures, puis pendant l'Aurignacien (35 000 BP) pour la confection de figurines sculptées comme par exemple celles retrouvées dans le Jura Souabe (Allemagne du Sud), la vénus de la grotte de Hohle Fels, l'homme-lion de Hohlenstein-Stadel ainsi que le mammouth laineux et le cheval sauvage de la grotte de Vogelherd [42]. La vénus de Lespugue (Haute Garonne), la Dame de Brassempouy de la grotte du Pape et les perles rectangulaires de l'abri Pataud (Dordogne) ([43, 44] et *cf.* encart « Les perles gravettiennes de l'Abri Pataud : Os, bois de renne ou ivoire de mammouth ? ») datent du Gravettien et sont également faites en ivoire de mammouth. Lors du Solutréen (20 000 BP) les premiers outils tels que les aiguilles retrouvées à Xiaogushan en Chine sont sculptés. La disparition du mammouth en 10 000 BP réduit nécessairement le travail de son ivoire. Le travail de l'ivoire reprend en 5 000 BP avec les égyptiens principalement pour la confection d'objets (peignes, boites) tout d'abord en ivoire d'hippopotame puis en ivoire d'éléphant venant d'Asie et/ou d'Afrique. Les sculptures en ivoire principalement d'éléphant sont réservées aux objets décoratifs de luxe dans les civilisations romaines et grecques telles que des représentations de scènes religieuses. L'ivoire peut être travaillé très finement. Ainsi, c'est aussi un matériau participant pleinement à l'art composite égyptien. L'ivoire est souvent associé au bois, aux pierres semi-précieuses (lapis lazuli, turquoise), à l'or et peut également avoir été peint [45, 46]. Il est également utilisé par les assyriens et les phéniciens comme le montre l'ensemble d'ivoires retrouvé sur les sites de Samarie [47], Nimrud [48] et Arslan Tash, en Syrie (800-900 BC) [49]. Ces objets font preuve d'un savoir faire exceptionnel des populations. Cependant, les effets destructeurs de certains milieux d'enfouissements modifient l'aspect d'origine des objets et un grand nombre d'informations, telles que la forme, la polychromie ou la dorure est perdu. L'étude des objets en ivoire permet ici, de retrouver les techniques utilisées très mal renseignées dans les textes et d'apporter des informations précieuses pour reconstituer leur aspect d'origine.

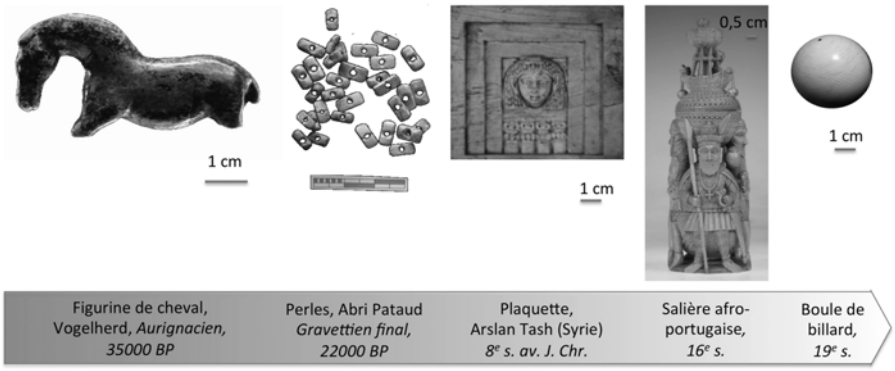


Figure 4 – Quelques exemples d'objets en ivoire à travers le temps. De gauche à droite, une figurine de cheval sauvage de la grotte de Vogelherd (vallée de Lone, Allemagne) exposé au musée de l'université de Tübingen trouvé lors des fouilles archéologiques de 1931 et des perles rectangulaires de l'abri Pataud (Dordogne, France) découvertes lors des fouilles 1958-1964 en ivoire de mammouth ; une plaquette représentant une dame à la fenêtre du site d'Arslan Tash (Syrie) exposée au musée du Louvre découverte lors des fouilles de 1928, une salière afro-portugaise datant du 16e s. et enfin une boule de billard en ivoire d'éléphant.

Plus tard à l'époque médiévale on retrouve de nombreuses pièces d'échec en ivoire de morse et de cachalot comme celles de Charlemagne ou celles de l'Île de Lewis en Ecosse (1 200 BC) [50]. L'ivoire est travaillé jusqu'au 19e s. pour la confection de boules de billard, de touches de piano, de boutons, d'éventails, de manches de couvert ou encore de reliures de livres. L'interdiction internationale de sa commercialisation en 1989 pour lutter contre l'extinction des animaux producteurs d'ivoire plus particulièrement des éléphants met fin au travail de l'ivoire.

L'ivoire est de plus un matériau biologique intéressant pour apporter de nouvelles connaissances sur les matériaux biologiques. En effet, sa composition et sa structure sont très proches de celles des dents du fait de son origine, des os à structure lamellaire du fait de sa croissance centripète et des bois de cervidé du fait de sa fonction [51]. Ces derniers matériaux sont actuellement étudiés pour concevoir de nouveaux matériaux bio-inspirés dans le biomédical ce qui pourrait être le cas pour l'ivoire.

5.3.2 Analyse de l'ivoire

L'ivoire peut être étudié des points de vue macro- et microscopiques pour obtenir des informations sur la façon dont il a été sélectionné, utilisé et façonné. Sa composition chimique et isotopique, sa structure et ses propriétés mécaniques peuvent être également déterminées par des méthodes invasives ou non-invasives. Ces études permettent d'identifier des marqueurs de la nature de l'ivoire et de sa provenance, d'étudier les conditions de vie de l'animal, le contexte archéologique concerné et son état de préservation. Nous détaillons ici les méthodes d'analyses mesurant la composition chimique et isotopique, la structure, la micromorphologie et les propriétés mécaniques de l'ivoire.

5.3.2.1 *La composition chimique et isotopique*

La composition chimique peut être déterminée par des méthodes de fluorescence X (FX) et de faisceau d'ions telle que l'émission X ou gamma induites par particules chargées (PIXE/PIGE) [5, 6, 7] et la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Les études des rapports isotopiques $\delta^{13}C$ (collagène et CO_3), $\delta^{15}N$ (collagène) et $\delta^{18}O$ (CO_3^{2-} et PO_4^{3-}) sont réalisées par spectrométrie de masse (*cf.* partie IV de l'ouvrage).

5.3.2.2 *La structure et la micromorphologie*

La partie minérale est caractérisée par des méthodes structurales comme la diffraction de rayons X (DRX). Les parties organique et minérale peuvent être à la fois étudiées par spectroscopies Raman et IRTF mettant en évidence les bandes vibrationnelles des différentes liaisons [10, 52]. La teneur relative en collagène, grâce au rapport des bandes amide I et PO_4^{3-} ainsi que la cristallinité du matériau grâce aux bandes d'absorption $\nu_4PO_4^{3-}$ peuvent être déterminées [53, 54].

De nombreuses méthodes de microscopies optiques et électroniques (à balayage et à transmission) sont utilisées pour caractériser la structure hiérarchique de l'ivoire [17, 18, 55]. La microstructure tubulaire de l'ivoire a également été étudiée par rayonnement synchrotron par microtomographie X [43, 54]. Des méthodes appliquées jusqu'alors qu'aux matériaux biologiques tels que les os et les dents sont également envisageables pour la caractérisation de l'ivoire. Il s'agit plus particumièrement de la microscopie optique à lumière polarisée (MOLP) pour visualiser l'orientation des fibres de collagène et de la diffusion aux grands et aux petits angles (WAXS/SAXS) pour caractériser les paramètres structuraux (épaisseur, organisation et orientation des particules d'hydroxyapatite) de la phase minérale de l'ivoire [56-59].

5.3.2.3 *Les propriétés mécaniques*

Des tests mécaniques comme la flexion trois points [60], des tests de microdureté de type Vickers ou Brinell [30] peuvent être utilisés pour mesurer les propriétés mécaniques de l'ivoire. Des tests mécaniques tels que la nanoindentation mesurant la dureté et le module de Young sont également envisageables.

5.4 Processus d'altération et principales causes

L'étude de la taphonomie et de la diagénèse des ivoires anciens est essentielle pour évaluer le potentiel informatif des ivoires afin de comparer des objets venant de différents sites archéologiques et ayant subis des phénomènes d'altérations différents. L'objet doit être étudié en tenant compte de son milieu d'enfouissement et de conservation [54, 61-65]. Bien que l'ivoire, tout comme la dent soit moins poreux que l'os avec une densité de 1,7 $g.cm^{-3}$ contre 1,5 $g.cm^{-3}$ en moyenne pour l'os, il reste néanmoins fragile et est sujet à différents processus d'altération au cours du temps suivant le milieu dans lequel il a été conservé [54, 66-70]. Les principales causes d'altération sont un sol d'enfouissement avec des pH hors équilibre ou une atmosphère corrosive, des variations importantes de la température et de l'humidité ainsi que des attaques

par des micro-organismes [69-71]. Ces phénomènes d'altération peuvent fortement modifier les informations morphologiques, chimiques et isotopiques et structurales.

En général, la diagénèse du matériel osseux a été largement étudiée et fait appel à de nombreux paramètres de diagénèse qui seront par ailleurs présentés dans la partie II de cet ouvrage. Les paramètres de diagénèse utilisables pour quantifier l'étendue des processus d'altération de l'ivoire sont similaires à ceux définis pour l'os et le bois de cervidé, à savoir la perte de collagène, la cristallinité de la phase minérale, la teneur en carbonate et en phosphate et la porosité [69-71]. Les principales altérations observées pour l'ivoire sont les fissures [72], l'altération ou la perte de la matrice organique et la transformation de la phase minérale. L'hydrolyse du collagène, la dissolution des minéraux et les phénomènes d'échanges d'ions avec des éléments présents dans le sol sont les mécanismes de dégradation les plus observés. La formation de nouvelles phases telles que le gypse, la calcite ou la limonite et les phosphates de Mg comme la newberyite, la struvite ou la bobiersite [73] ou encore la recristallisation de la phase minérale sous forme d'apatite présentant une cristallinité plus élevée [65] peuvent être observées. De plus, les changements de la composition isotopique et chimique (diminution des concentrations de P et Mg [5] et l'augmentation de Ca, Si, Fe et F) [54] en fonction des conditions environnementales peuvent apparaître.

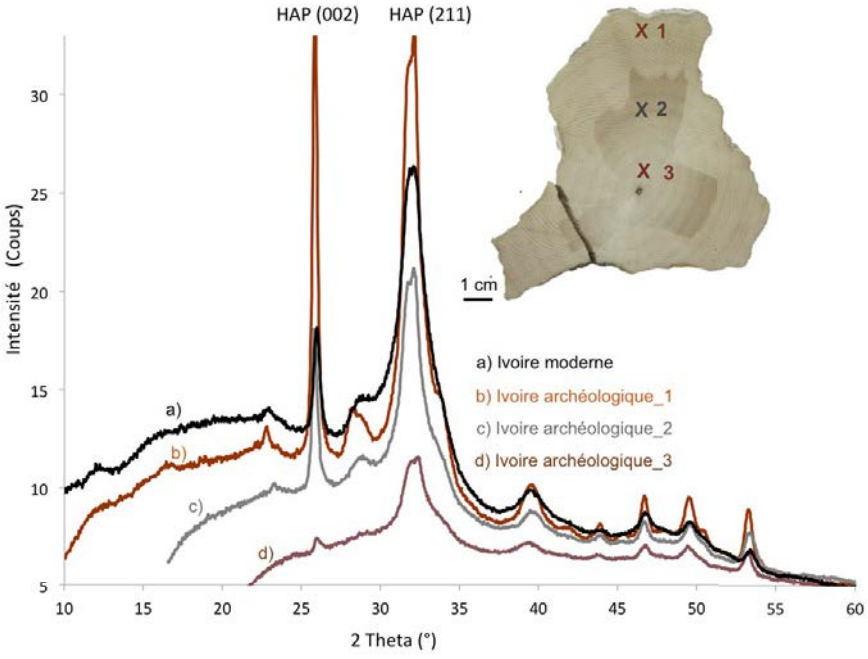


Figure 5 – Diffractogrammes caractéristiques de la dentine d'ivoire d'éléphant montrant les pics caractéristiques des faces (002) et (211) de l'hydroxyapatite pour l'ivoire moderne (a) et pour l'ivoire archéologique à différents endroits sur la section transverse, (b) zone 1 : près du cément, (c) zone 2 : au milieu de la dentine et (d) zone 3 : près de la pulpe [74].

La cristallinité de la phase minérale de l'ivoire peut être évaluée grâce à la DRX. En effet, le diffractogramme de l'ivoire moderne (issue de saisies de douanes) montre les pics caractéristiques de l'hydroxyapatite, à savoir les pics (002) et (211) (Figure 5 a). Les pics de l'ivoire moderne sont très larges alors que le diffractogramme de l'ivoire archéologique (issus du site archéologique sous marins des Poulins au large de la Bretagne, France) de la zone en périphérie de la section transverse (zone 1) montre des pics plus fins traduisant d'une plus forte cristallinité. Il est intéressant de noter que les analyses réalisées au centre de la dentine (zone 2) de l'ivoire archéologique et près de la pulpe (zone 3) sont similaires à celles de l'ivoire moderne, révélant ainsi un meilleur état de conservation de l'ivoire au cœur qu'à la périphérie de la défense [74].

5.5 Exemples d'étude

5.5.1 L'ivoire en tant qu'archive de chronologie alimentaire et du paléoclimat étudié sur le long terme grâce aux analyses isotopiques

Les études récentes des rapports isotopiques $\delta^{13}C$ (collagène et CO_3^{2-}), $\delta^{15}N$ (collagène) et $\delta^{18}O$ (collagène, CO_3^{2-} et PO_4^{3-}) sur les sections de l'ivoire d'éléphant d'Afrique ont révélées des variations saisonnières et annuelles en fonction des ressources et régimes alimentaires. Leur analyse permet donc d'étudier l'adaptation de ces espèces à leur environnement et aux contraintes climatiques et environnementales. Il a pu être montré que l'éléphant d'Afrique du *Kruger National Park* en Afrique du Sud est un véritable généraliste au niveau de son régime alimentaire utilisant une gamme flexible des ressources. Il peut tolérer une grande variation de qualité alimentaire et de type d'aliment [75].

Concernant l'ivoire de mammouth, Fox *et al.* ont réalisé une étude des variations des lignes de croissance couplée à l'analyse des profiles de rapport isotopique $\delta^{18}O$ (CO_3^{2-}) afin de comprendre le rôle du climat dans l'extinction des mammouths [76].

5.5.2 La teneur en magnésium : un marqueur de la nature de l'ivoire contenu dans la composition chimique

L'identification de la matière première utilisée pour fabriquer des objets en matière dure animale est la base pour comprendre la manière dont les Hommes ont exploité les ressources à leur disposition dans le passé. La détermination de la nature exacte de la matière osseuse n'est pas facile dans le cas où les objets sont de petite taille ou lorsque la surface des objets est fortement modifiée par le travail ou la taphonomie des objets. Même si les matières osseuses sont assez différentes quant à leur morphologie, elles sont en général très similaires au niveau de leur composition chimique. Cependant, elles se distinguent au niveau de leurs constituants mineurs et traces. Ces derniers peuvent servir de marqueurs pour identifier la matière dure animale lorsque d'autres moyens tels que les observations morphologiques sont limités.

Récemment une base de données a été établie par l'analyse chimique de différents matériaux osseux y compris un certain nombre d'objets en ivoire de sites archéologiques ou de musées français d'âges variés allant du Paléolithique Supérieur au

19e s. Ces analyses non-invasives ont été effectuées par une méthode par faisceau extrait d'ions (micro-Proton induced X-ray emission, micro-PIXE) à l'Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Elémentaire (AGLAE), au C2RMF à Paris, pour définir les marqueurs de différenciation entre les os, les bois de cervidé et les différents ivoires.

Il a pu être établi que le rapport entre Mg et Ca est caractéristique de chaque type d'ivoire lorsqu'il est bien conservé (Figure 6). Cependant, il est impératif de tenir compte des phénomènes d'altération lorsqu'il s'agit d'identifier les objets anciens en ivoire car le Mg est facilement lessivé au cours de la diagenèse (Figure 7). Cette approche a néanmoins fait preuve dans le cas de l'identification de la matière utilisée pour fabriquer une salière afro-portugaise datant du 16e siècle. aujourd'hui conservée au Musée du Quai Branly à Paris [5].

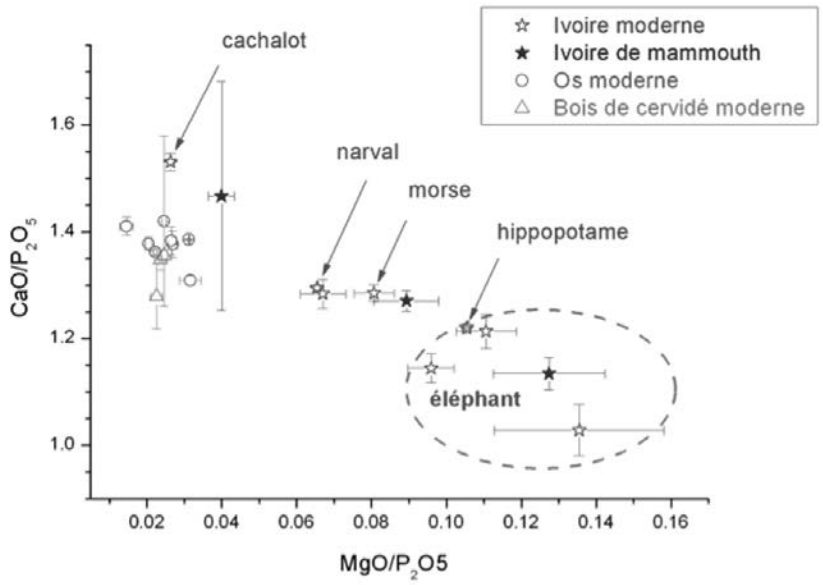


Figure 6 – Variation de la teneur en Mg et Ca pour différents types d'ivoire déterminée par micro-PIXE à AGLAE.

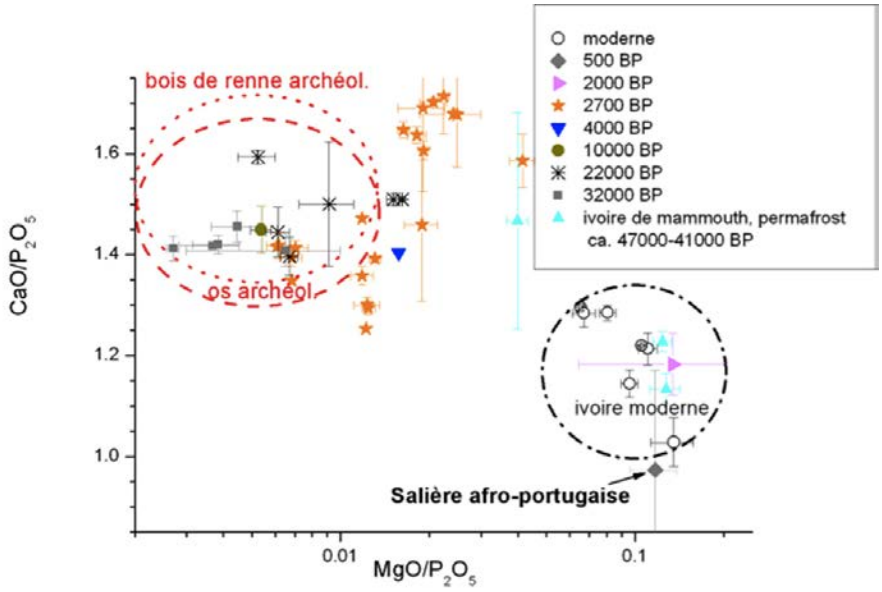


FIGURE 7 – Evolution de la teneur en Mg vs. Ca des ivoires avec l'âge. La teneur de la salière afro-portugaise correspond au point d'analyse 500 BP.

5.6 Conclusion

L'ivoire est un matériau biologique aux propriétés mécaniques exceptionnelles liées à une composition composite d'une phase minérale et organique et une structure fortement hiérarchisée de la macro- à la nano-échelle. Il reste encore certaines questions en suspens, notamment en ce qui concerne le modèle précis de l'ultrastructure de l'ivoire moderne mais les recherches réalisées ont déjà montré le grand intérêt et le fort potentiel informatif des ivoires anciens en tant qu'objet et en tant que matériau formé biologiquement à condition qu'on tienne bien compte des phénomènes de vieillissement qui ont pu modifier ces caractéristiques.

Bibliographie

[1] E. O. Espinoza, M.J. Maan, Identification guide for ivory and ivory substitutes. World Wildlife Fund, Washington D. C., 34 pages, 1992.

[2] D. L. Fox, D.C. Fisher, Stable Isotope Ecology of a Late Miocene Population of Gomphotherium productus (Mammalia, Proboscidea) from Port of Entry Pit, Oklahoma, USA. PALAIOS. 16, 279-293, 2001.

[3] E. J. Raubenheimer, J. Dauth, M. J. Dreyer, P. D. Smith, M. L. Turner, Structure and composition of ivory of the African elephant (Loxodonta africana). South African Journal of Science. 86, 192-193, 1990.

[4] J. C. Elliott, "Calcium phosphate biominerals" dans Phosphates, geochimical, geobioligical and material importance, eds. M. J. Kohn, J. F. Rakovan, J. M. Hughes, Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Reviewmineralogy and geochemistry. 48, p.15-29, 2002.

[5] K. Müller, I. Reiche, Differentiation of archaeological ivory and bone materials by micro PIXE/PIGE with emphasis on two Upper Palaeolithic key sites : Abri Pataud and Isturitz, France. Journal of Archaeological Science. 38, 3234-3243, 2011.

[6] E. J., Raubenheimer, J. M. M. Brown, D. B. K. Rama, M. J. Dreyer, P. D. Smith, J. Dauth, Geographic variations in the composition of ivory of the african elephant (Loxodonta africana). Archives of oral Biology. 43, 641-647, 1998.

[7] V. M. Prozesky, E. J. Raubenheimer, W. F. P. Van Heerden, W. P. Grotepass, W. J. Przybylowicz, C. A. Pineda, R. Swart, Trace element concentration and distribution in ivory. Nuclear Instrument Methods in Physics Research B, 1995. 104, 638-644, 1995.

[8] A. A., Finch, N. Allison, Mg structural state in coral aragonite and implications for the paleoenvironmental proxy. Geophysical research letters. 35, 1-5, 2008.

[9] Y. Politi, D. R.Batchelor, P. Zaslansky, B. F. Chmelka, J. C. Weaver, I. Sagi, S. Weiner, L. Addadi, Role of magnesium ion in the stabilization of biogenic amorphous calcium carbonate : a structure-function investigation. Chemistry of Materials. 22, 161-166, 2010.

[10] H. G. M. Edwards, S. O'Connor, "Archaeological ivory : A challenge for Analytical Raman Spectroscopy" dans Analytical Archaeometry,eds. H. G. M. Edwards, P. Vandenabeele, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, p. 449-467, 2012.

[11] A. E. W. Miles, J. W. White, "Ivory" dans Proceedings of the Meeting at the Royal College of Surgeons Lincoln's Inn Fields, Section of Odontology, Royal Society of Medicine, Londres, p. 775-780, 1960.

[12] E. O. Espinoza, M. J. Mann, The history and significance of the Schreger pattern in the Schreger pattern in proboscidean ivory characterization. Journal of the American Institute for Conservation. 32, 241-248, 1993.

[13] E. J. Raubenheimer, M. C. Bosman, R. Vorster, C. E. Noffke, Histogenesis of the chequered pattern of ivory of African elephant (Loxodonta africana). Archives of Oral Biology. 43, 969-977, 1998.

[14] M. R. Palombo, P. Villa, "Schreger lines as support in the Elephantinae identification" dans The World of Elephants. Proceedings of the 1st International Congress, Roma, 16-20 October 2001, eds. G. Cavarretta, Gioia P., M. Mussi, M. R. Palombo, UniversitadegliStudi di Roma "La Sapienza", Rome, p 656-660, 2001.

[15] R. R. Singh, S. P. Goyal, P. P. Khanna, P. K. Mukherjee, R. Sukumar, R., Using morphometric and analytical techniques to characterize elephant ivory. Forensic Science International. 162, 144-151, 2006.

[16] J. Trapani, D. C. Fisher, Discriminating Proboscidean Taxa Using Features of the Schreger Pattern in Tusk Dentin. Journal of Archaeological Science. 30, 429-438, 2003.

[17] M. Locke, Structure of ivory. Journal of Morphology. 269, 423-50, 2008.

[18] A. Virag, Histogenesis of the unique morphology of proboscidean ivory. Journal of Morphology. 273, 1406-23, 2012.

[19] A. J. Hodge, J.A. Petruska, "Recent studies with the electron microscope on ordered aggregats of the tropocollagen molecule" dans Aspects of Protein Structure, eds. R.G.N., Academic Press, New York, p. 289-300, 1963.

[20] D. J. S. Hulmes, T. J. Wass, D. J. Prockop, P. Fratzl, Radial Packing, Order, and Disorder in Collagen Fibrils. Biophysical Journal. 68, 1661-1670, 1995.

[21] S., Weiner, W. Traub, Bone structure : from ångstroms to microns. FASEB Journal.6, 879-885, 1992.

[22] W. Wagermaier, H. S. Gupta, A. Gourrier, Spiral twisting of fiber orientation inside bone lamellae. Biointerphases. 1, 1-5, 2006.

[23] X.W. Su, F.Z. Cui, Hierarchical structure of ivory : from nanometer to centimeter. Material Science and Engineering. C7, 19-29, 1999.

[24] Y. Wang, T. Azaïs, M. Robin, A. Vallée, C. Catania, P. Legriel, G. Pehau-Arnaudet, F. Babonneau, M. M. Giraud-Guille, N. Nassif, The predominant role of collagen in the nucleation, growth, structure and orientation of bone apatite. Nature materials. 11, 724-733, 2012.

[25] A. E. Porter, R. K. Nalla, A. Minor, J. R. Jinschek, C. Kisielowski, V. Radmilovic, A transmission electron microscopy study of mineralization in age-induced transparent dentin. Biomaterials. 26, 7650-60, 2005.

[26] V. Jantou-Morris, M. A. Horton, D. W. McComb, The nano-morphological relationships between apatite crystals and collagen fibrils in ivory dentine. Biomaterials. 31, 5275-5286, 2010.

[27] J. Boahua, G. Huajian, Mechanical properties of nanostructure of biological materials. Journal of Mechanics and Physics of Solids. 52, 1963-1990, 2004.

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

[29] J. H. Kinney, S. J. Marshall, G. W. Marshall, The mechanical properties of human dentin : a critical review and re-evaluation of the dental literature. Critical Review in Oral Biology and Medicine. 14, 13-29, 2003.

[30] F. Z. Cui, , H. B. Wen, H. B. Zhang, C. L. Ma, H. D. Li, Nanophase hydroxyapatite-like crystallites in natural ivory. Journal of Materials Science Letters, 1994. 13 : p. 1042-1044.

[31] W. Tesch, P. Eidelman, P. Roschger, F. Goldenberg, K. Klaushofer, P. Fratzl, P., Graded microstructure and mechanical properties of human crown dentin. Calcified Tissue International 69, 147-157, 2001.

[32] R. K. Nalla, Effect of orientation on the in vitro fracture toughness of dentin : the role of toughening mechanisms. Biomaterials. 24, 3955-3968, 2003.

[33] J. D. Currey, K. Brear, P. Zioupos, Dependence of mechanical properties on fibre angle in narwhal tusk, a highly oriented biological composite. Journal of Biomechanics. 27, 885-897, 1994.

[34] D. D. Arola, R. K. Reprogel, Tubule orientation and the fatigue strength of human dentin. Biomaterials. 27, 2131-2140, 2006.

[35] P. Zaslansky, A.A. Friesem, S. Weiner, Structure and mechanical properties of the soft zone separating bulk dentin and enamel in crowns of human teeth : insight into tooth function. Journal of Structural Biology. 153, 188-99, 2006.

[36] J. Weaver, G. W. Milliron, A. Miserez, K. Evans-Lutterodt, S. Herrera, I. Gallana, W. J. Mershon, B. Swanson, P. Zavattieri, E. DiMasi, D. Kisailus, The Stomatopod Dactyl Club : A Formidable Damage-Tolerant Biological Hammer. Science. 336, 1275-1280, 2012.

[37] J. C. Vogel, B. Eglington, J. M. Auret, Isotope fingerprints in elephant bone and ivory. Letters of Nature 346, 747-748, 1990.

[38] C. Heckel, Physical Characteristics of mammoth Ivory and their Implications for Ivory Work in the Upper Paleolithic. Mitteilungen der Gesellschaft für Urgeschichte. 18, 71-91, 2009.

[39] F.Poplin, « Analyse de matière de quelquesivoires d'art » dans Méthodologie appliquée à l'industrie de l'ospréhistorique, Deuxième colloque international sur l'Industrie de l'os dans la Préhistoire, Abbaye de Sénanque (Vaucluse), 9-12 juin 1976, CNRS, Paris, p. 77-94, 1976.

[40] A. Caubet, A., F. Poplin, « Les objets de matière dure animale » dans Etude du matériau : Ed. M. Yon, Ras Shamra Ugarit III : Le centre de la ville, 38e-44e campagnes (1978-1984), Editions Recherche sur les Civilisations, Paris p. 249-272, 1987.

[41] N. J. Conard, A female figurine from the basal Aurignacian of Hohle Fels Cave in southwestern Germany. Nature. 2009. 459, 248-52, 2009.

[42] N. J. Conard, Palaeolithic ivory sculptures from southwestern Germany and the origins of figurative art. Nature. 426, 830-832, 2003.

[43] I. Reiche, K. Müller, A. Staude, J. Goebbels, H. Riesemeier, Synchrotron radiation and laboratory micro X-ray computed tomography-useful tools for the material's identification of prehistoric objects made of ivory, bone or antler. Journal of Analytical Atomic Spectroscopy. 26, 1802-1812, 2011.

[44] C. Vercoutère, K. Müller, L. Chiotti, R. Nespoulet, A. Staude, H. Riesemeier, I. Reiche, Rectangular beads from the Final Gravettian level of the Abri Pataud : raw material identification and its archaeological implications. ArcheoSciences. 35, 259-271, 2011.

[45] P. T. Nicholson, I. Shaw, Acient Egyptian Materials and Technology. Press Syndicate of the University of Cambridge, p. 104-131, 2006.

[46] G. Affanni, "New light (and colour) on the Arslan Tash ivories : studying 1st millenium BC ivories", VIIème congrès international des études phéniciennes et puniques, p.1-7, 2010.

[47] A. Caubet, Les ivoires de Samarie. Le Monde de la Bible. 80, 28-33, 1993.

[48] G. Herrmann, Ivories from Room SW 37 Fort Shalmaneser – Commentary and Catalogue, Ivories from Nimrud (1949-1963) Fascicule IV, London, 47-53, 1986.

[49] E. Fontan, I. Reiche, Les ivoires d'Arslan Tash (Syrie) d'après une étude de la collection du Musée du Louvre : mise en oeuvre du matériau, traces de polychromie et de dorure, état de conservation. ArcheoSciences. 35, 283-295, 2011.

[50] J. Tate, I. Reiche, F. Pinzari, J. CLark, D. Caldwell, History and surface condition of the Lewis Chessmen in the collection of the National Museums Scotland (Hebrides, late 12th /early 13th c.). ArcheoSciences 35, 249-258, 2011.

[51] 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.

[52] C. Chadefaux, A. S. Le Hô, L. Bellot-Gurlet, I. Reiche,Curve- fitting Micro-ATR-FTIR Studies of the Amide I and II Bands of Type I collagen in Archaeological Bone Materials, e-Preservation Science. 6, 129- 137, 2009.

[53] I. Reiche, C. Vignaud, M. Menu, The crystallinity of Ancient Bone and Dentine : New insights by Transmission Electron Microscopy. Archaeometry. 44, 447-459, 2002.

[54] D.Large, K. Müller, I. Reiche, Approche analytique pour l'étude des ivoires archéologiques. ArcheoSciences. 35, 167-177, 2011.

[55] V. Jantou, M. Turmaine, G. D. West, M. A. Hoton, D. W. McComb, Focused ion beam milling and ultramicrotomy of mineralised ivory dentine for analytical transmission electron microscopy. Micron. 40, 495-501, 2009.

[56] I. Reiche, C. Chadefaux, K. Müller, A. Gourrier, Towards a better understanding of alteration phenomena of archaeological bone by a closer look at the organic/mineral association at micro- and nanoscale. Preliminary results on Neolithic samples from Chalain lake site 19, Jura, France. Archeosciences. 35, 143-158, 2011.

[57] A. Gourrier, O. Bunk, K. Müller, I. Reiche, I., Artificially heated bone at low temperatures : a quantitative scanning-small-angle X-ray scattering imaging study of the mineral particle size. ArcheoSciences. 35, 191-199, 2011.

[58] A. Gourrier, C. Li, S. Siegel, O. Paris, P. Roschger, K. Klaushofer, P. Fratzl, P., Scanning small-angle X-ray scattering analysis of the size and organization of the mineral nanoparticles in fluorotic bone using a stack of cards model. Journal of Applied Crystallography. 43, 1385-1392, 210.

[59] T. J. Wess, M. Drakoopoulos, A. Snigirev, J. Wouters, O. Paris, P. Fratzl, M. Collins, J. Hiller, K. Nielsen, The use of small angle X-ray diffraction studies for the analysis of structural features in archaeological samples. Archaeometry. 43, 117–129, 2011.

[60] G. Nothnagel, S.D. Le Roux, W.P. Grotepass, Correlation between texture of hydroxyapatite and mechanical anisootropy in Loxodonta Africana ivory. Textures and Microstructures.26-27, 579-583, 1996.

[61] I. Reiche, L. Favre-Quattropani, T. Calligaro, J. Salomon, H. Bocherens, L. Charlet, M. Menu, Trace element composition of archaeological bones and post- mortem alteration in the burial environment. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 150, 656-662, 1999.

[62] I. Reiche, L. Favre-Quattropani, C. Vignaud, H. Bocherens, L. Charlet, M. Menu, A multi-analytical study of bone diagenesis : the Neolithic site of Bercy (Paris, France). Measurement Science and Technology. 14, 1608-1619, 2003.

[63] I.Reiche, C. Vignaud, T. Calligaro, J. Salomon, M. Menu, Comparative analysis of odontolite, heated fossil ivory and blue fluorapatite by PIXE/PIGE and TEM. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms. 161-163, 737-742, 2000.

[64] I. Reiche,C. Vignaud, L. Favre-Quattropani, L. Charlet, M. Menu, Diffusion in Archaeological Bone. Defect and Diffusion Forum.194-199, 953-960, 2001.

[65] I. Reiche, C. Vignaud, L. Favre-Quattropani, M. Menu, Fluorine analysis in biogenic and geological apatite by analytical transmission electron microscopy and nuclear reaction analysis. Journal of Trace and Microprobe Techniques.20, 211-231, 2002.

[66] M. J. Glimcher, X. V. Cohen-Solal, D. Kossiva, A. deRicqles, Biochemical Analyses of Fossil Enamel and Dentin. Paleobiology. 16, 219-232, 1990.

[67] H. G. M. Edwards, S. E. Jorge Villar, N. F. N. Hassan, N. Arya, S. O'Connor, D. M. Charlton, Ancient biodeterioration : an FT-Raman spectroscopic study of mammoth and elephant ivory. Analytical Bioanalytical Chemistry. 383, 713-720, 2005.

[68] S. O'Connor, H.G.M. Edwards, E. Ali, An Interim Investigation of the Potential of Vibrational Spectroscopy for the Dating of Cultural Objects in Ivory. ArcheoSciences. 35, 159-165, 2011.

[69] R. E. M. Hedges, Bone diagenesis : an overview of processes. Archaeometry. 44, 319-328, 2002.

[70] C. I. Smith, C. M. Nielsen-Marsh, M. M. E. Jans, M. J. Collins, Bone diagenesis in the European Holocene I : patterns and mechanisms. Journal of Archaeological Science. 34, 1485-1493, 2007.

[71] L. Wilson, M. Pollard, Here Today, Gone Tomorrow ? Integrated Experimentation and Geochemical Modeling in studies of Archaeological Diagenetic Change. Account of chemical research. 35, 644-651, 2001.

[72] R. H. Lafontaine, P.A. Wood, The stabilization of ivory against relative humidity fluctuations. Studies in Conservation. 27, 109-117, 1982.

[73] A. Freund, G. Eggert, H. Kutzke, B. Barbier, On the occurrence of magnesium phosphates on ivory. Studies in Conservation. 47, 155-160, 2002.

[74] M. Albéric, A. Gourrier, K. Müller, I. Zizak, W. Wagermaier, P. Fratzl, I. Reiche, Early diagenesis of elephant tusk in marine environment. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 416(1), 120-132, 2014.

[75] J. Codron, D. Codron, M. Sponheimer, K. Kirkman, K. J. Duffy, E. J. Raubenheimer, J. L. Mélice, R. Grant, M. Clauss, J. A. Lee-Thorp, Stable isotope series from elephant ivory reveal lifetime histories of a true dietary generalist. Proceedings of the Royal Biological sciences / The Royal Society. 279, 2433-2441, 2012.

[76] D. L. Fox, D. C. Fisher, S. Vartanyan, A. N. Tikhonov, D. Mol, B. Buigues, Paleoclimatic implications of oxygen isotopic variation in late Pleistocene and Holocene tusks of Mammuthus primigenius from northern Eurasia. Quaternary International. 169-170, 154-165, 2007.

Encart 2.- Des perles gravettiennes de l'abri Pataud : Os, bois de renne ou ivoire de mammouth ?

Katharina Müller
Sorbonne Universités, Université de Paris VI, LAMS UMR 8220 CNRS, Paris, France

L'identification précise des matériaux compte parmi les questions-clés dans les domaines d'archéologie et d'anthropologie, en particulier pour les périodes préhistoriques pour lesquelles les sources d'information sont rares. En étudiant les matériaux utilisés pour la fabrication des objets préhistoriques, telles que les matières dures d'origine animale (os, ivoire, bois de cervidé), on peut conclure sur la disponibilité de celles-ci ainsi que sur leur diffusion. La détermination des matériaux permet aussi de comprendre la façon dont ceux-ci ont été choisis en fonction de leurs caractéristiques et de récolter les informations sur les avoir-faire de l'homme de l'ère préhistorique.

L'identification des matériaux est généralement réalisée à partir de leurs caractéristiques morphologiques soit par l'observation visuelle à l'œil nu soit à l'aide d'un microscope optique. Cependant, dans certains cas l'identification des matériaux peuvent se révéler difficile, si les objets étudiés sont de très petite taille ou ont été fortement travaillés. En outre, les caractéristiques des matériaux osseux archéologiques peuvent être altérées au fil du temps par différents processus bio-géo-physico-chimiques.

L'abri Pataud, situé aux Eyzies-de-Tayac en Dordogne, constitue un site préhistorique majeur qui présente une importante stratigraphie comprenant 14 niveaux d'occupation datant de l'Aurignacien au Gravettien final. Parmi les milliers d'objets archéologiques retrouvés au niveau 2 du site de l'abri Pataud, datant du Gravettien final (22 000 BP), on distingue un nombre important d'éléments de parure, dont l'essentiel correspond à 85 perles rectangulaires assez standardisées. Ces perles rectangulaires étant associées à de nombreux vestiges humains dans le niveau 2, elles peuvent être considérées comme des dépôts mortuaires. Elles font partie des objets « extraordinaires » du Gravettien final de l'abri Pataud [1-2]. Ces perles rectangulaires sont de très petites dimensions (6 à 10 mm de longueur) et leurs surfaces ont été fortement travaillées. En conséquence, il était difficile de déterminer avec précision leur nature exacte (os, bois de renne ou ivoire de mammouth).

Les méthodes d'analyse étant limitées aux analyses non-invasives, la première approche analytique utilisée pour déterminer la nature des matières dures d'origine animale utilisées pour la fabrication des perles de l'abri Pataud, fut basée sur l'analyse élémentaire par une méthode par faisceau d'ions (microPIXE). Les mesures microPIXE ont montré que le rapport CaO/MgO peut être pris comme marqueur spécifique pour identifier l'ivoire parmi les autres matières, même pour les objets paléolithiques, lorsque les matériaux sont relativement bien conservés [3]. Néanmoins, il n'a pas été possible d'identifier le matériau constitutif des perles [4].En

conséquence, c'est l'examen en microtomographie X (microCT) qui a été choisi pour clarifier la question restée en suspens. Cette méthode permet d'observer la micromorphologie des objets dans les trois dimensions avec une haute résolution spatiale sans prélèvement ou préparation des objets. Les examens en microCT ont été réalisés en mode de contraste d'absorption à l'aide de deux équipements, l'un installé au laboratoire de la *Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung* (BAM, Berlin) et l'autre disponible à la source synchrotron BESSY II (BAMline, HZB, Berlin). L'utilisation du rayonnement synchrotron, permettant l'analyse avec une meilleure résolution spatiale de l'ordre du micromètre, est indispensable pour obtenir les images des caractéristiques micromorphologiques de l'ivoire (microtubules d'un diamètre de 1 à 2 mm). La résolution minimale spatiale obtenue au synchrotron est de 0.4 mm. Les données obtenues ont été reconstituées par le logiciel *VGStudio Max* pour obtenir les images des sections virtuelles (images 2D) des objets. Les sections virtuelles ont été positionnées de telle sorte à représenter au mieux les caractéristiques histologiques des matières dures d'origine animale [5].

Huit perles et trois échantillons osseux archéologiques, identifiés comme os, bois de renne et ivoire, ont pu être scannés par microCT (Figure 1).Les échantillons provenant également de la couche 2 de l'abri Pataud ont été choisis comme matériaux de référence ayant subi une évolution taphonomique similaire à celle des perles. Les images 2D obtenues pour les matériaux de référence montrent clairement les caractéristiques de la microstructure des matières dures d'origine animale. Les os sont caractérisés à l'échelle histologique par la présence d'ostéons secondaires d'environ 200 mm de diamètre avec au centre des canaux (vaisseau sanguin) de tailles variables. La micromorphologie du bois de renne se caractérise par la présence d'ostéons primaires de tailles et de formes plus variables que ceux des os [6]. La microstructure d'ivoire ne présente pas de structure d'ostéon, mais est caractérisée par des microtubules d'environ 1 ou 2 mm de diamètre. Malgré la présence de certaines altérations diagénetiques (inclusions, fissures, élargissement des microtubules), il est possible de distinguer les différents matériaux osseux sur la base de leurs caractéristiques micromorphologiques. Les analyses par microCT des huit perles de l'abri Pataud ont permis d'identifier sans ambigüité la nature du matériau utilisé pour leur fabrication [4]. A une exception près, les sections virtuelles des perles montrent tous les faciès caractéristiques de l'ivoire (Figure 2). La perle qui fait exception correspond davantage à du bois de renne.

À travers l'exemple des perles rectangulaires de l'abri Pataud, l'un des sites clés du paléolithique supérieur français, nous avons montré que les analyses par microCT peuvent être appliquées à des objets préhistoriques rares et exceptionnels même s'ils sont altérés. Nos études confirment que la majeure partie des perles rectangulaires a été réalisée en ivoire de mammouth. Ce résultat est particulièrement remarquable du fait que l'ivoire de mammouth est rare dans le niveau 2 de l'abri Pataud, alors que l'os et le bois de renne sont des matériaux abondants. En plus des perles rectangulaires, seul un fragment de défense, sept fragments d'ivoire bruts et neuf autres perles et pendeloques y ont été retrouvés. L'étude a donc permis de démontrer le statut exceptionnel de ce type de perles aussi bien sur le plan archéologique que par la nature de la matière première choisie.

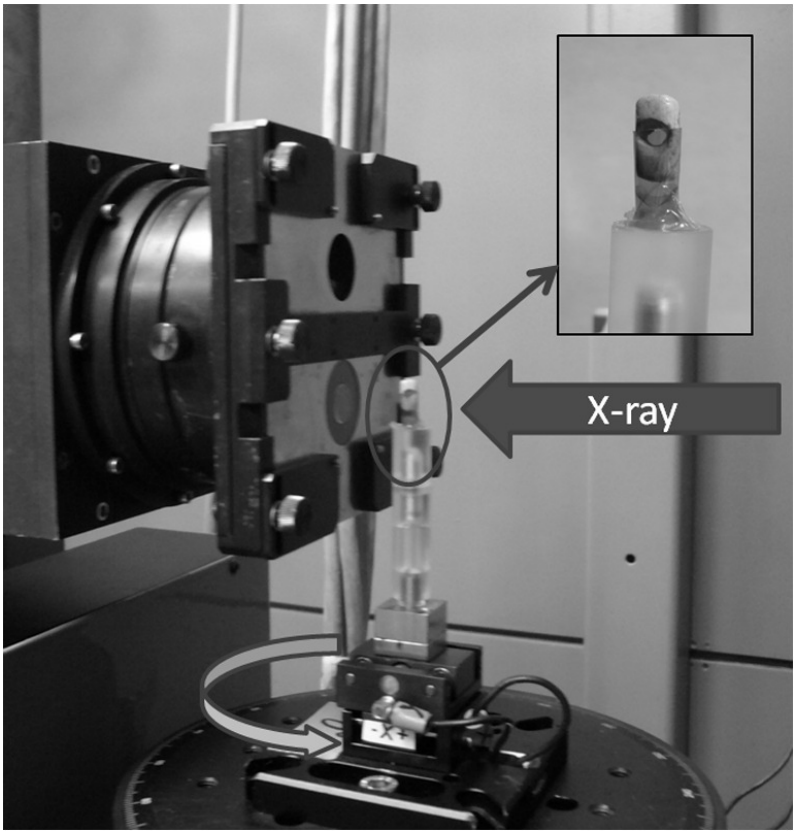


Figure 1 – Une perle gravettienne de l'abri Pataud installée dans le dispositif de microtomographie X à la source synchrotron BESSY II.

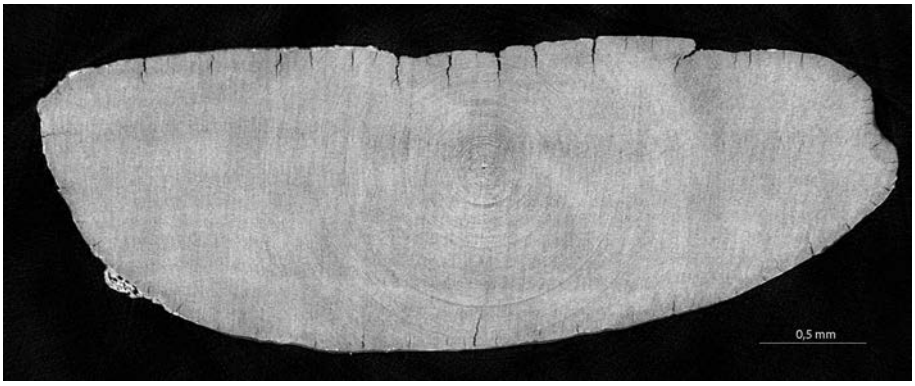


Figure 2 – Sections virtuelles obtenues en microtomographie X d'une perle gravettienne de l'abri Pataud (AU_AP29) montrant la morphologie caractéristique de l'ivoire.

Bibliographie

[1] L. Chiotti, R. Nespoulet, D. Henry-Gambier, A. Morala, C. Vercoutère, S. Agsous, A. Lenoble, L. Marquer, D. Grimaud-Hervé, Statut des objets « extra-ordinaires » du Gravettien final de l'abri Pataud (les Eyzies, Dordogne) : objets abandonnés dans l'habitat ou dépôt intentionnel ? dans Du matériel au spirituel. Réalités archéologiques et historiques des « dépôts » de la Préhistoire à nos jours. XXIXe Rencontres internationales d'archéologie et d'histoire d'Antibes à Juan-les-Pins (2008), eds. S. Bonnardin, C. Hamon, M. Lauwers, B. Quilliec, Éditions APDCA, Antibes,p. 29-46, 2009.

[2] R. Nespoulet, L. Chiotti, D. Henry-Gambier, Le Gravettien final de l'abri Pataud (Dordogne, France). Fouilles et études 2005-2009. Archaeopress, Oxford, British Archaeological Reports, International Series, 2458, 217 pages, 2013.

[3] K. Müller et I. Reiche, Differentiation of archaelogical ivory and bone materials by micro-PIXE/PIGE with emphasis on two Upper Palaeolithic key sites : Abri Pataud and Isturitz, France. Journal of Archaeological Science.38, 3234-3243, 2011.

[4] C. Vercoutère, K. Müller, L. Chiotti, R. Nespoulet, A. Staude, H. Riesemeier, I. Reiche, Rectangular beads from the Final Gravettian level of the abri Pataud : raw material identification and its archaeological implications. ArcheoSciences.35, 259-271, 2011.

[5] I. Reiche, K. Müller, A. Staude, J. Goebbels, H. Riesemeier, Synchrotron radiation and laboratory micro X-ray computed tomography-useful tools for the material identification of prehistoric objects made of ivory, bone or antler.Journal of Analytical Atomic Spectrosocpy. 26, 1802-1812, 2011.

[6] 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, 467-464, 2011.